

212150 L/1

Na prawach rękopisu

INSTYTUT TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ  
I NAWOZÓW MINERALNYCH  
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raport PRE 1/79

STUDIA NAD OCZYSZCZANIEM  
ROZPUSZCZALNIKOWYM EKSTRAK-  
CYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO

Kazimierz Grabaś

Rozprawa doktorska

Promotor: Prof. Jerzy Schroeder

Słowa kluczowe: ekstrakcyjny kwas fosforowy,  
fosforany paszowe, wysalanie  
rozpuszczalnikowe, destylacja

- Wrocław 1979 -

73092601003

SPIS RZECZY

	Strona
Wykaz ważniejszych oznaczeń	
1. WSTĘP	9
2. METODY OCZYSZCZANIA EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO	12
3. ZAŁOŻENIA TECHNOLOGICZNE BEZODPADOWEJ METODY RÓWNOCZESNEGO OTRZYMYWANIA NAWOZU NPK, KREDY NAWOZOWEJ ORAZ FOSFORANU PASZOWEGO	20
3.1. Etap rozkładu mineralnego surowca fosforowego	21
3.2. Proces konwersji fosfogipsu	21
3.3. Wyodrębnienie jonu fosforanowego z produktów rozkładu	22
4. PROGRAM I CELOWOŚĆ BADAŃ W ASPEKTCIE TECHNOLOGII RÓWNOCZESNEGO OTRZYMYWANIA NAWOZU KOMPLEKSOWEGO, KREDY NAWOZOWEJ, FOSFORANU PASZOWEGO BĄDŹ WYSOKIEJ CZYSTOŚCI KWASU FOSFOROWEGO	24
5. ROZPOZNAWCZE BADANIA TESTUJĄCE OCZYSZCZANIA EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO METODĄ WYSALANIA ZANIECZYSZCZEŃ METANOLEM	28
6. BADANIA MODELWNE PROCESU CIĄGŁEGO WYSALANIA ZANIECZYSZCZEŃ MINERALNYCH Z ROZTWORU POROZKŁADOWEGO	34
6.1. Aparatura modelowa	35

	Strona
6.2. Realizacja procesu modelowego	35
6.3. Omówienie wyników eksperymentu	38
6.3.1. Analiza statystyczna	38
6.3.2. Opracowanie statystyczne wyników modelowego wysalania rozpuszczalnikowego	41
6.3.3. Wnioski	47
7. BADANIE MODELOWEGO PROCESU REGENERACJI ROZPUSZCZALNIKA	50
7.1. Równania opisujące destylację odpędową	51
7.2. Wyznaczanie parametrów równowagi ciecz-para układu metanol-woda-kwas fosforowy w warunkach izobarycznych metodami korelacyjnymi	54
7.2.1. Metoda pomiarowa	55
7.2.2. Określenie stanu standardowego	56
7.2.3. Wyznaczenie korelacji mieszanin dwuskładnikowych - model nie uwzględniający dysocjacji	57
7.2.4. Podstawowe zależności i definicje w modelu uwzględniającym dysocjację składnika nielotnego	63
7.2.5. Określenie korelacji układu trójskładnikowego	68
7.3. Aparatura stosowana w badaniach destylacji modelowej	71
7.3.1. Metodyka badań destylacji odpędowej	73
7.3.2. Czas przebywania i pełnej wymiany zawartości wyparki	75
7.3.3. Omówienie wyników destylacji odpędowej.	80
Rozdział fluoru	

7.4. Opis modelu rektyfikacji roztworu wodno- rozpuszczalnikowego	87
7.4.1. Metodyka badań rektyfikacji roztworu wodno-metanolowego	89
7.4.2. Omówienie wyników doświadczeń	91
8. WNIOSKI	93
9. LITERATURA	96
Załącznik 1 - Składy fosforanów paszowych	106
Załącznik 2 - Reaktor stosowany w badaniach	107
załącznik 3 - Wyniki obliczeń statystycznych	108
Załącznik 4 - Wyniki obliczeń statystycznych	112
Załącznik 5 - Zestawienie wyników równowagi ciec- para układu metanol-woda	115
Załącznik 6 - Prężność pary wodnej nad roztworami kwasu fosforowego	116
Załącznik 7 - Współczynniki aktywności układu $H_2O$ - $H_3PO_4$	120
Załącznik 8 - Zestawienie wyników eksperymentów równowagi ciec-para	121
Załącznik 9 - Aparatura stosowana w badaniu regeneracji rozpuszczalnika	127
Załącznik 10 - Przykład obliczeniowy kolumny desty- lacyjnej	128
Załącznik 11 - Przykład obliczeniowy	132
Załącznik 12 - Przykład obliczeniowy z wykorzysta- niem programu "Kolumna"	138

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

A	- stała równania Redlicha-Kistera	
a	- aktywność	
	- powierzchnia jednostkowa wypełnienia	$m^2/m^3$
	- stała	
B	- stała równania Redlicha-Kistera	
b	- współczynnik regresji	
	- wyraz wolny	
C	- stała równania Redlicha-Kistera	
c	- stężenie	
	- stała	
	- ciepło właściwe	$\text{kJ/kg}\cdot\text{deg}$
D	- strumień destylatu	$\text{kmol/s}$
	- średnica aparatu	$\text{m}$
E	- sprawność póltek	
F	- wartość testu Snedecora	
G	- energia swobodna Gibssa	
g	- przyspieszenie ziemskie	
k	- stała	
	- ilość zmiennych	
L	- strumień fazy ciekłej	$\text{kmol/s}$
	- ciepło parowania	$\text{kJ/kmol}, \text{kJ/kg}$
M	- masa molowa	
N	- ilość parametrów	
n	- liczba pomiarów	
	- ilość moli	

P - ciśnienie	$N/m^2$
- prężność pary	
R - stała gazowa	
- stosunek orosienia	
- współczynnik korelacji	
r - współczynnik korelacji cząstkowej	
- ciepło parowania	$kJ/kg$
S - strumień surowca	$kmol/s$
- funkcja minimalizowana	
s - odchylenie kwadratowe średniego błędu względnego	
T - temperatura	K
t - temperatura	$^{\circ}C$
Q - funkcja potencjału termodynamicznego	
- ilość ciepła	W
q - natężenie przepływu	$cm^3/s$
V - strumień fazy parowej	$kmol/s$
v - objętość wyparki	$cm^3$
- objętość molowa składnika	$cm^3/mol$
X - zmienna wyjściowa /niezależna/	
x - ułamek molowy /wagowy/ składnika w fazie ciekłej	
Y - zmienna wyjściowa /zależna/	
y - ułamek molowy składnika w parze	
W - strumień cieczy wyparnej	$kmol/s$
$w_m$ - prędkość masowa odniesiona do wolnego przekroju aparatu	$kg/m^2h$
$\alpha$ - stała	

- $\beta$  - stała, współczynnik regresji
- $\gamma$  - współczynnik aktywności
- $G$  - kryterium
- $\rho$  - gęstość kg/m<sup>3</sup>
- $\chi$  - średni błąd względny
- $\lambda$  - stała
  - stała równania Wilsona
- $\xi$  - stała
- $\Delta$  - dokładność
- $\mu$  - potencjał chemiczny składnika
  - moment dipolowy
- $\phi$  - współczynnik lotności
- $\nu$  - liczba jonów na które dysocjuje elektrolit
- $\eta$  - stopień przejścia związku do roztworu
  - współczynnik asocjacji
  - lepkość
- $\omega$  - współczynnik acentryczny
- $\epsilon$  - wolna przestrzeń wypełnienia m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>
- $\tau$  - średni czas przebywania s

#### INDEKSY

dolne	górne
cm - odniesione do wolnego przekroju aparatu	E - funkcja nadmiarowa <ul style="list-style-type: none"><li>- stan standardowy</li></ul>
gm - odniesione do wolnego przekroju aparatu	- - kreska nad oznaczeniem odnosi się do ułamka wagowego
i, j, - składnik	go

dozw - dozwolone

ideal - doskonały

k - numer stałej

kr - krytyczne

teoret - obliczone

+ - odnosi się do kationu

- - odnosi się do anionu

$\pm$  - odnosi się do jonu

R - odnosi się do funkcji

minimalizowanej

c - odniesiony do cieczy

p - odniesiony do pary

- odnosi się do ułamka molowego bez uwzględnienia składnika nielotnego



## 1. WSTĘP

Surowiec fosforowy stosowany do produkcji kwasu fosforowego metodami ekstrakcyjnymi zawiera szereg zanieczyszczeń, które w wyniku rozkładu kwasami mineralnymi przechodzą w większości do fazy ciekłej. Zanieczyszczenia te stają się uciążliwym balastem uniemożliwiającym bezpośrednio zastosowanie kwasu do celów innych niż produkcja stałych nawozów mineralnych.

Względy ekonomiczne, zmniejszające się zasoby surowcowe, wzrost kosztów energii oraz rosące stale zapotrzebowanie na fosforany paszowe, sole techniczne, czysty kwas fosforowy i superfosforowy oraz nawozy ciekłe wywołały rozwój metod oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Świadczy o tym wzrost liczby patentów i doniesień literaturowych, budowa instalacji pilotowych oraz wytwórni produkujących oczyszczony kwas fosforowy bądź produkty finalne oparte na jonie fosforanowym.

Oczyszczanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego zapobiega ujemnym skutkom powstającym podczas magazynowania, transportu i dalszej przeróbce kwasu. W tradycyjnych metodach oczyszczania, polegających na strącaniu zanieczyszczeń przez częściową neutralizację kwasu, traci się dużą część fosforu w postaci osadów porafinacyjnych.

Stosowane przez różne firmy technologie i ujawnione w ostatnich latach rozwiązania patentowe preferują tzw. "rozpuszczalnikowe techniki oczyszczania".

Realizacja przemysłowa stosowanych i proponowanych metod powinna zapewniać pełne wykorzystanie i zagospodarowanie zawartego w surowcu fosforowym  $P_2O_5$ . Możliwość taką stwarzają kompleksowe metody przeróbki surowca fosforowego. Metody te jednak nie rozwiązują całkowicie problemów związanych z produkcją ekstrakcyjnego kwasu fosforowego a zwłaszcza problemów dotyczących eliminacji lub zagospodarowania fosfogipsu.

Podjęte w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej /zwanym dalej I-26 PWr/ wielokierunkowe badania nad problemami technologicznymi i technicznymi produkcji kwasu fosforowego na potrzeby przemysłu chemicznego i rolnictwa doprowadziły do opracowania oryginalnej metody równoczesnego otrzymywania wieloskładnikowych nawozów mineralnych typu NPK, fosforanów paszowych i kredy nawozowej [1] .

Metoda ta, stanowiąca nowość w skali światowej posiada szereg zalet m.in.:

- zapewnia obniżenie zużycia kwasu siarkowego o ponad 25% w stosunku do metod konwencjonalnych,
- eliminuje w produkcji nawozów wieloskładnikowych dodatek czynników regulujących poziom azotu,
- eliminuje odpadowy fosfogips, w którego miejsce otrzymuje się poszukiwaną przez rolnictwo kredę nawozową,
- pozwala otrzymać kwas fosforowy lub sole fosforowe wysokiej czystości,
- posiada wysoką ogólną sprawność fosforanową.

Intensywny rozwój rolnictwa i różnych gałęzi przemysłu wymaga od przemysłu produkcji kwasu fosforowego zwiększonej i zróżnicowanej asortymentowo produkcji: nawozów mineralnych, fosforanów paszowych, soli technicznych, detergentów i farmaceutyków. Stanowi to dla opracowanej metody ogromną szansę przyszłościową.

## 2. METODY OCZYSZCZANIA EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO

Ekstrakcyjny kwas fosforowy jest układem skomplikowanym o zmiennym składzie zależnym od jakości użytego surowca fosforowego i kwasu mineralnego oraz od stosowanych warunków technologicznych. W najczęściej stosowanych metodach dwuwodnianowych stężenie  $P_2O_5$  w roztworze porozkładowym wynosi 27-30%. Występujące w roztworze silne przesylenia powodują wytrącanie wtórnych osadów z zanieczyszczeń wchodzących w skład roztworu. Prowadzi to do tworzenia się szlamów w zbiornikach magazynowych. Ze względu na zmienną szybkość wytrącania substancji domieszkowych proces jest długotrwały i utrudnia magazynowanie oraz dalszą przeróbkę kwasu fosforowego [2]. Ogólna suma substancji domieszkowych w świeżo wyprodukowanym kwasie produkcyjnym stanowi 6-8% wagowych. Zanieczyszczenia wchodzące w skład roztworu porozkładowego, takie jak: nadmiar kwasu siarkowego, jony F, Al, Fe, Mg, Ti, As, Ca, Cr, V oraz krzemionka i substancje organiczne ich wzajemne powiązanie i oddziaływanie utrudniają określenie tego układu.

W zależności od przeznaczenia kwasu wymagany jest określony stopień oczyszczenia od poszczególnych zanieczyszczeń w celu zapewnienia produktom finalnym żądanej jakości.

Przykładowo zawartość zanieczyszczeń w produkowanych fosforanach paszowych dotycząca dopuszczalnej granicy waha się w dość szerokich przedziałach. Według opinii [3] zawartość toksycznych pierwiastków, takich jak fluor, arsen, metale ciężkie powinna być stosunkowo niska. Poziom tych zanieczyszczeń w produktach

kształtuje się w następujący sposób:

- |                  |                         |
|------------------|-------------------------|
| - fluor          | - max 0,05 do 0,6%      |
| - arsen          | - max 0,005 do 0,0001 % |
| - metale ciężkie | - max 0,001 do 0,0001 % |

Zawartości zanieczyszczeń w fosforanach paszowych produkowanych w kraju i za granicą podano w załączniku 1.

Techniki oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i metody wyodrębniające jon fosforanowy w postaci pozbawionej zanieczyszczeń można podzielić na następujące grupy:

1. Metody strącaniowe - polegające na dodaniu do surowego kwasu ekstrakcyjnego reagentów tworzących z rozpuszczonymi zanieczyszczeniami trwałe związki trudno rozpuszczalne i wytrącające się z układu  $H_3PO_4 - H_2O - \sum$  zanieczyszczeń [4-13].

Metody te nie pozwalają na usunięcie wszystkich zanieczyszczeń jonowych, lecz ograniczają ogólną sprawność fosforanową procesu i wprowadzają nowe zanieczyszczenia w postaci nadmiaru środka strącającego. Przykładowo sprawność fosforanowa procesu otrzymywania trójpolifosforanu sodowego z konwencjonalnego kwasu ekstrakcyjnego wynosi około 75% [14].

2. Jonitowa technika oczyszczania kwasu fosforowego [71-73]

- polegająca na zastosowaniu wymiany jonowej. Technika ta często bywa proponowana jako proces uzupełniający [8, 10, 52, 68]. Proces ten stosowany jest do otrzymywania kwasu fosforowego o czystości przydatnej do produkcji fosforanów spożywczych.

Uciążliwościami tej metody są: konieczność podawania na kolumnę jonową roztworów rozcieńczonych, operacje przygotowujące jonity do pracy, trudności z regeneracją jonitów.

3. Rozpuszczalnikowe techniki oczyszczania - wprowadzenie do układu  $H_3PO_4 - H_2O - \sum$  zanieczyszczeń rozpuszczalnika organicznego zmienia wzajemną zależność kwas fosforowy - zanie-

czyszczenia. Do tej grupy metod można zaliczyć:

- a/ selektywną ekstrakcję zanieczyszczeń [15-20],
- b/ ekstrakcję kwasu fosforowego rozpuszczalnikami organicznymi mieszalnymi całkowicie z wodą [15,21,22],
- c/ ekstrakcję kwasu fosforowego rozpuszczalnikami organicznymi o ograniczonej rozpuszczalności z wodą [23-50].

W wyniku kontaktu rozpuszczalnika organicznego z roztworem kwasu fosforowego tworzą się najczęściej dwie fazy. Rozdzielenie tych faz i oddzielenie  $H_3PO_4$  od ekstrahenta jest kolejnym etapem rozwiązania technologicznego. Najczęściej stosowane są sposoby:

- reekstrakcji wodą [23-28],
- wykorzystania zmienności temperaturowej współczynnika podziału /procesy typu "cleaning" / [29-33],
- reekstrakcji wodnym roztworem wodorotlenków lub węglanów metali alkalicznych [28, 34-40],
- oddzielenia rozpuszczalnika przez destylację [28,35,39,41-46],
- krystalizacji  $H_3PO_4 \cdot 1/2 H_2O$  [47,48],
- wymrożenia rozpuszczalnika z rozpuszczalnikowego roztworu  $H_3PO_4$  [49],
- wprowadzenia do ekstraktu związku organicznego rozpuszczalnego w rozpuszczalniku a nierozpuszczalnego w wodnym roztworze  $H_3PO_4$  [23],

d/ wysalanie zanieczyszczeń rozpuszczalnikami organicznymi

- częściowa neutralizacja kwasu fosforowego przez dodanie do surowego kwasu jonów o działaniu wysalającym w stosunku do zanieczyszczeń, takich jak:  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  i wprowadzenie pewnej ilości rozpuszczalnika organicznego całkowicie mieszalnego z wodą powodują wytrącanie się osadu [51-60]. Tworzący się łatwo filtrowalny osad zawiera większość zanieczyszczeń zarówno kationowych, jak i anio-

nowych zawartych pierwotnie w kwasie oraz część jonu fosforanowego.

- e/ tworzenie stałych kompleksów /"metoda pośrednia"/ - kwas fosforowy jest oddzielany od zanieczyszczeń w formie stałych kompleksów lub adduktu organicznego [ 4, 61-65 ],
- f/ ekstrakcja rozpuszczalnikowa w układzie ciało stałe- ciecz i ekstrakcja rozpuszczalnikowa  $H_3PO_4$  z produktów rozkładu superfosfatu [ 66-70 ].

W rozpuszczalnikowych technikach oczyszczania istotnym elementem jest dobór odpowiedniego rozpuszczalnika lub układu rozpuszczalnikowego, który powinien spełniać szereg warunków fizykochemicznych, aby proces oczyszczania był efektywny.

Trudności związane z zagospodarowaniem i wykorzystaniem rafinatu lub wytrąconego osadu ograniczają możliwości zastosowań wielu metod oczyszczania. Omówione metody oczyszczania kwasu fosforowego i wyodrębnienia jonu fosforanowego z roztworów porozkładowych posiadają szereg niedogodności. Przemysłowa realizacja metod oczyszczania uzasadniona jest przy całkowitym wykorzystaniu  $P_2O_5$  zawartego w surowcu fosforowym. Odpowiednia konstrukcja układu technologicznego wiążąca poszczególne etapy metody przetwarzania surowców fosforowych powinna zapewniać maksymalne zagospodarowanie  $P_2O_5$  z surowca fosforowego. Optymalnymi rozwiązaniami wydają się być tzw. kompleksowe metody przerobu surowca fosforowego. Szereg takich metod zostało wykorzystanych w praktyce przemysłowej.

Z metod rozpuszczalnikowych stosowanych w przemyśle bądź na skalę półtechniczną można wymienić metody wykorzystujące ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz i metody wysalania rozpuszczalnikowego. Przykładowo firma Fertilizantes Fosfodos Mexicanos stosuje ekstrakcję eterem izopropylowym [41], firma Albright & Wilson /"proces MO"/ metyloizobutyloketonem

[74] , firma Rhone-Poulens /proces "Centrale Liquer"/ trójbutylofosforanem [75] .

Metody wykorzystujące wysalanie rozpuszczalnikowe zaproponowało kilka firm, m.in. Tennessee Valley Authority /TVA/ [56, 57] , Pennzoil Co i Goulding Ltd [58, 76] , Produits Chimiques et Metalurgiques du Rupel [59] . Według firmy TVA wysolone zanieczyszczenia z częściowo zamonizowanego roztworu zateżonego kwasu fosforowego poddaje się amonizacji i wysuszeniu. Powstały produkt może być skierowany do ciągu nawozowego lub użyty jako nawóz NP /17-45-0/. Ekstrakt rozpuszczalnikowy poddaje się destylacji, w wyniku czego otrzymuje się oczyszczony kwas fosforowy.

Ciekawym rozwiązaniem jest proces realizowany w Handford /USA/ opracowany przez firmy Pennzoil Co i Goulding Ltd. Proces technologiczny składa się z dwóch etapów. Pierwszy polega na otrzymaniu wodorosiarczanu potasowego przez rozkład chlorku potasu kwasem siarkowym. W drugim etapie otrzymuje się nawozowy  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  oraz oczyszczony kwas fosforowy przez rozkład surowca fosforowego otrzymanym roztworem  $\text{KHSO}_4$  i rozdzielenie produktów metodą wysalania rozpuszczalnikowego.

Firma Produits Chimiques et Metalurgiques du Rupel opracowała metodę oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wykorzystującą własności kompleksu  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ . Kompleks ten wytwarza się w reakcji KCl z kwasem fosforowym. Produktem ubocznym reakcji jest gazowy chlorowódor. Kompleks  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  rozkłada się rozpuszczalnikiem organicznym lub mieszaniną rozpuszczalników całkowicie mieszalnych z roztworem  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Powoduje to strącenie  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  z pewną ilością zanieczyszczeń, które oddziela się od roztworu. Oddzielenie rozpuszczalnika od kwasu



fosforowego jest końcowym etapem otrzymywania oczyszczonego kwasu.

Wielokierunkowe badania prowadzone w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej nad opracowaniem realnych technologicznie i ekonomicznie uzasadnionych w krajowych warunkach metod przerobu surowca fosforowego doprowadziły do opracowania kilku wersji technologicznych. Cechą wspólną tych metod jest modyfikacja etapu rozkładu surowca fosforowego tradycyjnego procesu dwuwodnianowego przez wprowadzenie do etapu rozkładu jonu amonowego.

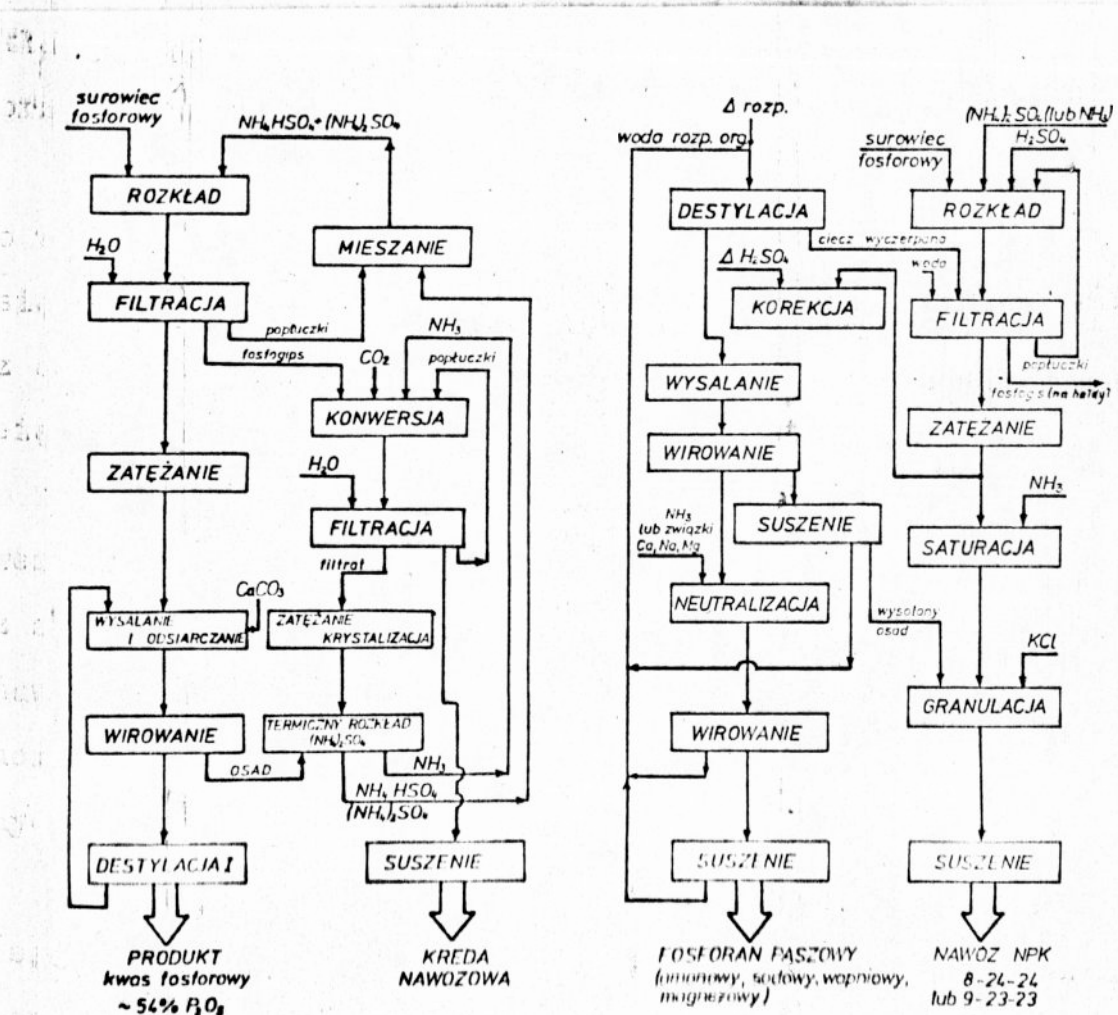
W metodzie bezodpadowej otrzymywania kwasu fosforowego o wysokiej czystości [77] rozkład surowca fosforowego prowadzi się wodnym roztworem kwaśnego i obojętnego siarczanu amonowego z dodatkiem kwasu fosforowego /rys.1/. Koncepcja metody opiera się na cyrkulacji jonu amonowego i siarczanowego. Jon amonowy w roztworze kwasu fosforowego sprzyja wysalaniu rozpuszczalnikiem towarzyszących zanieczyszczeń, które ulegają współstrącaniu z siarczanem amonowym. Konwersja powstałego fosfogipsu na kredę nawozową i siarczan amonowy pozwala na całkowitą utylizację uciążliwego odpadu oraz regenerację części  $P_2O_5$  traconego w tradycyjnych metodach.

Roztwór rozpuszczalnikowy po oddzieleniu od wytrąconego osadu poddaje się destylacji. Proces destylacji i termicznej konwersji siarczanu amonowego przyjęty w opracowanym rozwiązaniu sprawia, że metoda jest zbyt energochłonna.

Według drugiej metody polegającej na połączeniu procesu otrzymywania nawozu kompleksowego z procesem otrzymywania czystych soli fosforowych rozkład surowca fosforowego prowadzi się roztworem kwasu siarkowego i siarczanu amonowego wg schematu

przedstawionego na rys.2. [78] . Zanieczyszczenia zawarte w roztworze porożkładowym wysala się rozpuszczalnikiem organicznym i po oddzieleniu od roztworu przemieszcza do ciągu nawozowego.

Roztwór rozpuszczalnikowy kwasu fosforowego może być przetwarzany na fosforany lub zateżony kwas fosforowy. Neutralizację roztworu prowadzi się amoniakiem, tlenkami, zasadami lub węglanami metali alkalicznych lub ziem alkalicznych.



Rys.1.

Bezodpadowa metoda otrzymywania wysokiej czystości kwasu fosforowego z zastosowaniem cyrkulacji jonu siarczanowego [77] .

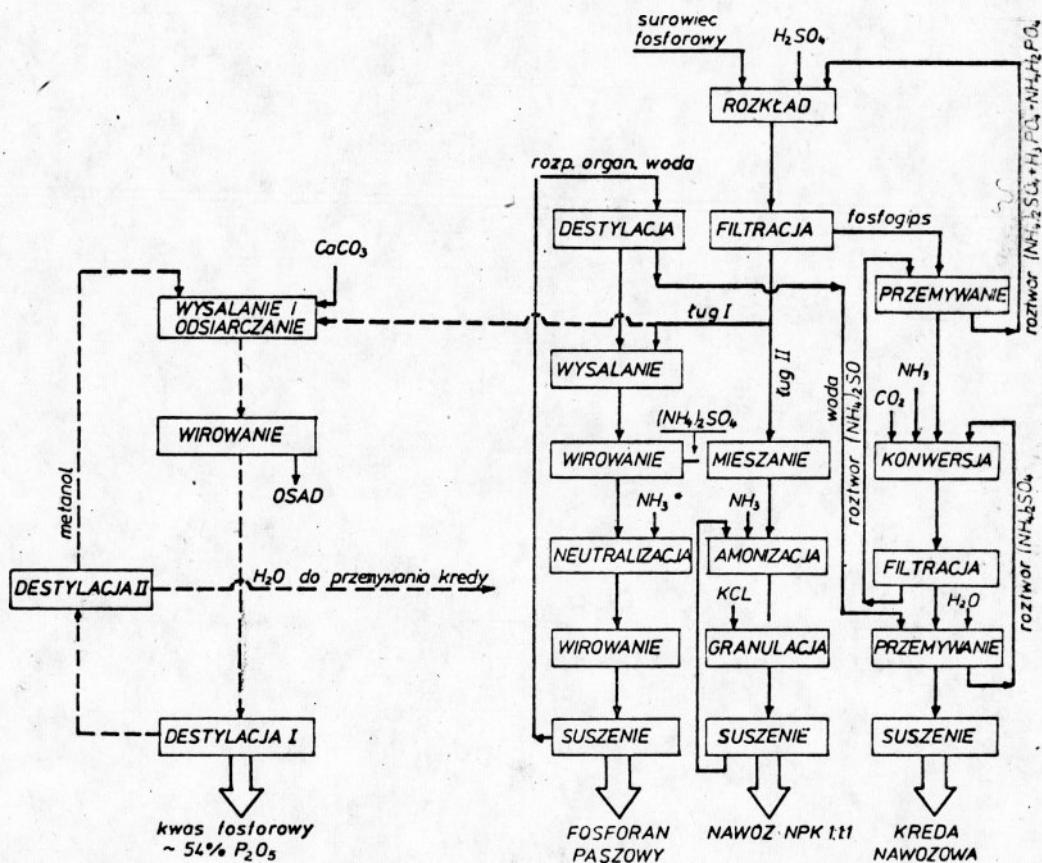
Rys.2.

Metoda nowoczesnego wytwarzania nawozu kompleksowego typu NPK 8-24-24 i fosforanu paszowego [78] .

Metody stosowane przez różne firmy głównie zachodnio-europejskie, japońskie i amerykańskie nie rozwiązują jednego z najbardziej istotnych problemów mianowicie utylizacji i zagospodarowania fosfogipsu. Metodę rozwiązującą w sposób kompleksowy problemy produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i posiadającą bezsporne zalety wynikające z utylizacji fosfogipsu jest metoda równoczesnego otrzymywania nawozu NPK, kredy nawozowej oraz fosforanu paszowego /soli fosforowych/ [ 1 ].

Z uwagi na to, że obecna praca jest ściśle powiązana z powyższą metodą technologiczną, koncepcję metody i krótką charakterystykę poszczególnych etapów omówiono w rozdziale 3.

Schemat ideowy metody przedstawiono na rys.3.



Rys.3. Bezodpadowa metoda równoczesnego otrzymywania nawozu NPK typu 15:15:15, fosforanu paszowego lub kwasu fosforowego wysokiej czystości i kredy nawozowej [1].

3. ZAŁOŻENIA TECHNOLOGICZNE BEZODPA DOWEJ METODY RÓWNOCZESNEGO  
OTRZYMYWANIA NAWOZU NPK, KREDY NAWOZOWEJ ORAZ FOSFORANU  
PASZOWEGO

Podstawą do opracowania metody były badania nad procesami cząstkowymi takimi jak:

- rozkład surowca fosforowego w obecności jonu amonowego [80,81],
- wpływ jonu  $\text{NH}_4^+$  na krystalizację fosfogipsu [82,83,84] ,
- filtracja i przemywanie fosfogipsu [85] ,
- oczyszczanie rozpuszczalnikowe otrzymanego roztworu porozkładowego [86, 87] .

Sprawdzenie w skali wielkoprzemysłowej w instalacji o wydajności 110 tys. t  $\text{P}_2\text{O}_5$ /rok w ZCh "Police" etapu rozkładu, filtracji i przemywania potwierdziło słuszność przyjętych w rozwiązaniu koncepcji. Została ponadto wytworzona próbna partia nawozu wieloskładnikowego, który poddano badaniom wielkopolewym. Wytworzony w instalacji przemysłowej roztwór porozkładowy będący mieszaniną kwasu fosforowego, fosforanu amonowego i siarczanu amonowego stanowił rzeczywisty układ do wysalania rozpuszczalnikowego.

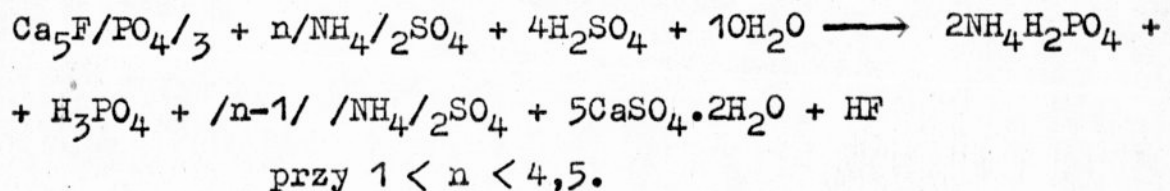
W opracowanej metodzie wykorzystano cyrkulację jonu amonowego i siarczanowego poprzez powiązanie w układzie technologicznym następujących procesów cząstkowych:

- 1/ procesu rozkładu surowca fosforowego wodnym roztworem siarczanu amonowego i kwasu siarkowego,
- 2/ procesu wytwarzania fosforanu paszowego lub kwasu fosforowego o wysokiej czystości,

3/ procesu wytwarzania kredy nawozowej przez konwersję fosfogipsu dwutlenkiem węgla i amoniakiem.

### 3.1. Etap rozkładu mineralnego surowca fosforowego

Surowiec fosforowy rozkładany jest w sposób ciągły roztworem mieszaniny  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w zakresie temperatur  $70-85^\circ\text{C}$  wg reakcji



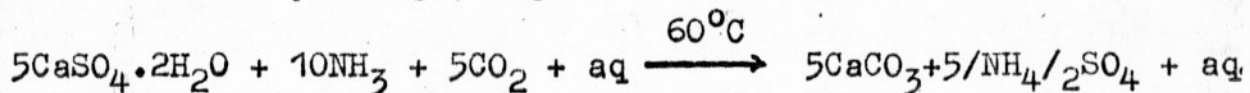
Ilość stosowanego kwasu siarkowego wynosi około 75% normy tradycyjnych metod dwuwodnianowych.

Po osiągnięciu rozkładu rzędu 97-98% przeprowadza się filtrację pulpy reakcyjnej, a odfiltrowany, przemyty i repulpowany roztworem pokonwersyjnym fosfogips poddaje się konwersji amoniakiem i dwutlenkiem węgla.

Proces rozkładu surowca fosforowego jest przedmiotem systematycznych badań prowadzonych w Instytucie.

### 3.2. Proces konwersji fosfogipsu

Fosfogips poddany konwersji amoniakiem i dwutlenkiem węgla w roztworze wodnym reaguje wg równania



Powstały węglan wapniowy po odfiltrowaniu, przemyciu wodą i wysuszeniu stanowi uboczny produkt, który może być wykorzystany głównie jako kreda nawozowa.

Proces konwersji umożliwia dodatkowo odzyskanie  $P_2O_5$  zawarte-  
tego w fosfogipsie w formie nieodmytej lub wbudowanej w sieć  
krystaliczną fosfogipsu, co podwyższa ogólną sprawność fosforanową  
procesu, wynoszącą około 96%.

### 3.3. Wyodrębnienie jonu fosforanowego z produktów rozkładu

Roztwór porozkładowy jest wodnym roztworem kwasu fosforo-  
wego, fosforanu amonowego, siarczanu amonowego oraz zanieczysz-  
czeń mineralnych i organicznych zawartych pierwotnie w surowcu  
fosforowym. Roztwór ten jest dzielony na dwa strumienie, z któ-  
rych jeden - strumień główny - kieruje się do przerobu na nawóz  
kompleksowy NPK, drugi stanowiący 10-30% całości roztworu poroz-  
kładowego przerabiany jest na fosforany paszowe lub techniczne  
sole fosforowe bądź wysokiej czystości stężony kwas fosforowy.

Z roztworu kierowanego do produkcji fosforanów paszowych  
wysala się siarczan amonowy i praktycznie wszystkie zanieczyszcze-  
nia polarnymi rozpuszczalnikami organicznymi o nieograniczonej  
rozpuszczalności wzajemnej z wodą i kwasem fosforowym. Wytrącone  
zanieczyszczenia po odwirowaniu kierowane są do podstawowego  
węzła technologicznego produkującego nawóz typu NPK. Natomiast  
roztwór rozpuszczalnikowy może być przerabiany dwoma sposobami.

Pierwszy z nich polega na bezpośrednim neutralizowaniu  
roztworu amoniakiem, zasadami lub węglanami metali alkalicznych  
i pozwala otrzymać wysokiej czystości sole fosforowe /patrz rys.3/

Drugi, alternatywny wariant, /rys.3, linie kreskowane/ polega  
na rozdestylowaniu roztworu wodnorozpuszczalnikowego kwasu fosfo-  
rowego w wyniku czego otrzymuje się stężony 54%  $P_2O_5$  kwas fosfo-  
rowy charakteryzujący się wysoką czystością oraz jako destylat

roztwór wodno-rozpuszczalnikowy. Z destylatu wodno-rozpuszczalnikowego regeneruje się przez rektyfikację rozpuszczalnik organiczny. Odzyskany rozpuszczalnik po ochłodzeniu zawraca się do wysalania.

Korzyści wynikające z zastosowania opracowanej metody [1] są następujące: rozwiązanie w sposób jednoznaczny problemu zagospodarowania odpadowego fosfogipsu, obniżenie zużycia  $H_2SO_4$  o ponad 25% oraz odzysk nieodmytego  $P_2O_5$  i wbudowanego w sieć fosfogipsu  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  [79], pozwala otrzymać oprócz głównego produktu nawozu NPK także fosforany paszowe wysokiej czystości.

#### 4. PROGRAM I CELOWOŚĆ BADAŃ W ASPEKTCIE TECHNOLOGII RÓWNOCZESNEGO OTRZYMYWANIA NAWOZU KOMPLEKSOWEGO, KREDY NAWOZOWEJ, FOSFORANU PASZOWEGO BĄDŹ WYSOKIEJ CZYSTOŚCI KWASU FOSFOROWEGO

Specyficzny przebieg procesu rozkładu surowca fosforowego, poprzedzający proces oczyszczania w metodzie równoczesnego otrzymywania nawozu wieloskładnikowego, fosforanu paszowego oraz kredy nawozowej opracowanej w I-26 PWr sprzyja zastosowaniu wysalania zanieczyszczeń mineralnych rozpuszczalnikami organicznymi o nieograniczonej rozpuszczalności wzajemnej z wodą i kwasem fosforowym. Obecny w roztworze jon amonowy posiada wysalające właściwości w stosunku do zanieczyszczeń jonowych zawartych w roztworze i jego poziom decyduje o efektywności procesu wysalania. Zastosowanie wysalania rozpuszczalnikowego do oddzielania kwasu fosforowego od pozostałych produktów reakcji rozkładu posiada szereg zalet m.in. - łatwe przeprowadzenie procesu, nieskomplikowane oddzielenie wytrąconych soli od roztworu i możliwość

regeneracji rozpuszczalnika organicznego.

Punktem wyjścia w pracy były wyniki przeprowadzonych wcześniej badań w I-26 PWr dotyczące wyboru i oceny skuteczności oczyszczania szeregu polarnych rozpuszczalników oraz ich mieszanin [86]. We wnioskach pracy stwierdza się korzystne własności wysalające metanolu, który równocześnie wykazuje inne dość istotne cechy takie jak: niską cenę /ok. 2000 zł/t/, niski koszt regeneracji, stosunkowo niską rozpuszczalność soli nieorganicznych.

Z konstrukcji układu technologicznego metody przetwarzania surowców fosforowych opracowanej w I-26 PWr [1], wyodrębnić można etapy powiązane obiegiem rozpuszczalnika organicznego. Stanowią one zamkniętą całość, na którą składają się: etap wysalania rozpuszczalnikowego zanieczyszczeń i regeneracji rozpuszczalnika organicznego. Z uwagi na to, że praca posiada ściśle powiązanie z powyższą metodą, celowym wydawało się przebadanie węzła technologicznego związanego z rozpuszczalnikiem organicznym. Takie kompleksowe opracowanie stanowiłoby o praktycznym aspekcie pracy. Z powyższego wynika więc program realizacji poszczególnych zadań, na które składały się: rozeznanie literaturowe i patentowe znanych metod oczyszczania, przeprowadzenie wstępnych badań rozpoznawczych i testujących, przeprowadzenie modelowego wysalania zanieczyszczeń mineralnych metodą ciągłą oraz zbadanie regeneracji rozpuszczalnika organicznego.

Z uwagi na jakość informacji otrzymanych z przeprowadzenia wysalania zanieczyszczeń mineralnych z roztworów rzeczywistych a nie preparowanych z odczynników, celowym wydawało się przeprowadzenie badań na roztworach produkcyjnych. Roztwory porozkładowe stanowiące surowiec do wysalania rozpuszczalnikowego otrzymano



podczas prowadzenia prób wielkoprzemysłowych nad wpływem jonu amonowego na krystalizację i filtrowalność fosfogipsu [82] .

Modyfikacja etapu rozkładu surowca fosforowego przez prowadzenie go w obecności jonu amonowego powoduje odmienną ekstrakcję zanieczyszczeń do roztworu porozkładowego niż w metodzie tradycyjnej. Realizacja procesu oczyszczania rozpuszczalnikowego na układzie otrzymanym w myśl założeń powyższej technologii stanowiła okazję do poznania kolejnego procesu cząstkowego metody. Jednocześnie pozwalałaby powiązać z sobą etap rozkładu z etapem otrzymywania czystego kwasu fosforowego lub soli fosforowych ze wszystkimi konsekwencjami powstałymi w etapie rozkładu.

Z tego też względu należałoby stosować w procesie wysalania tak szerokie przedziały zmienności parametrami procesowymi, aby wszelkie kombinacje parametrów uwzględniały pewne ograniczenia technologiczne wynikające z realizacji etapu rozkładu /jak stężenia poszczególnych reagentów/ i uwzględniały realność technologiczną procesu wysalania /jak np. temp. wody chłodzącej, czas przebywania, ilość podawanego metanolu/.

Za cel badań nad wysalaniem rozpuszczalnikowym zanieczyszczeń mineralnych z roztworu porozkładowego uznano określenie wpływu różnych parametrów procesowych takich jak: stężenia reagentów w roztworze porozkładowym, temperatura wysalania, stosunek ilościowy  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{P}_2\text{O}_5$  oraz określenie efektywności oczyszczania od parametrów technologicznych procesu.

Roztwory metanolowe kwasu fosforowego uzyskane w wyniku wysalania zanieczyszczeń można stosować zgodnie z pierwszą wersją technologiczną /rys. 3/ do wytwarzania soli fosforowych

na drodze bezpośredniej neutralizacji zasadami i węglanami metali alkalicznych lub tlenkami i węglanami metali ziem alkalicznych lub amoniakiem. Po odwirowaniu wytworzonych soli fosforanowych, roztwór wodno-rozpuszczalnikowy poddaje się destylacji w celu regeneracji rozpuszczalnika. W roztworze wodno-rozpuszczalnikowym występuje pewna ilość rozpuszczonych soli pochodząca z neutralizacji roztworu i z pozostałych po wysalaniu rozpuszczalnikowym zanieczyszczeń, jednak poziom soli w binarnym układzie metanol-woda wynikający z warunków równowagowych jest stosunkowo mały.

Możliwy jest więc w układzie efekt solny, który jednak nie wpływa istotnie na techniczną stronę procesu.

Drugi wariant technologiczny umożliwia wytwarzanie stężonego kwasu fosforowego. Realizacja jego polega na rozdestylowaniu roztworu wodno-rozpuszczalnikowego kwasu fosforowego. Otrzymanie kwasu o podwyższonym stężeniu umożliwia neutralizację jego, w celu otrzymania produktów finalnych, reagentami o niskiej reaktywności np. magnezytem, dolomitem itp.

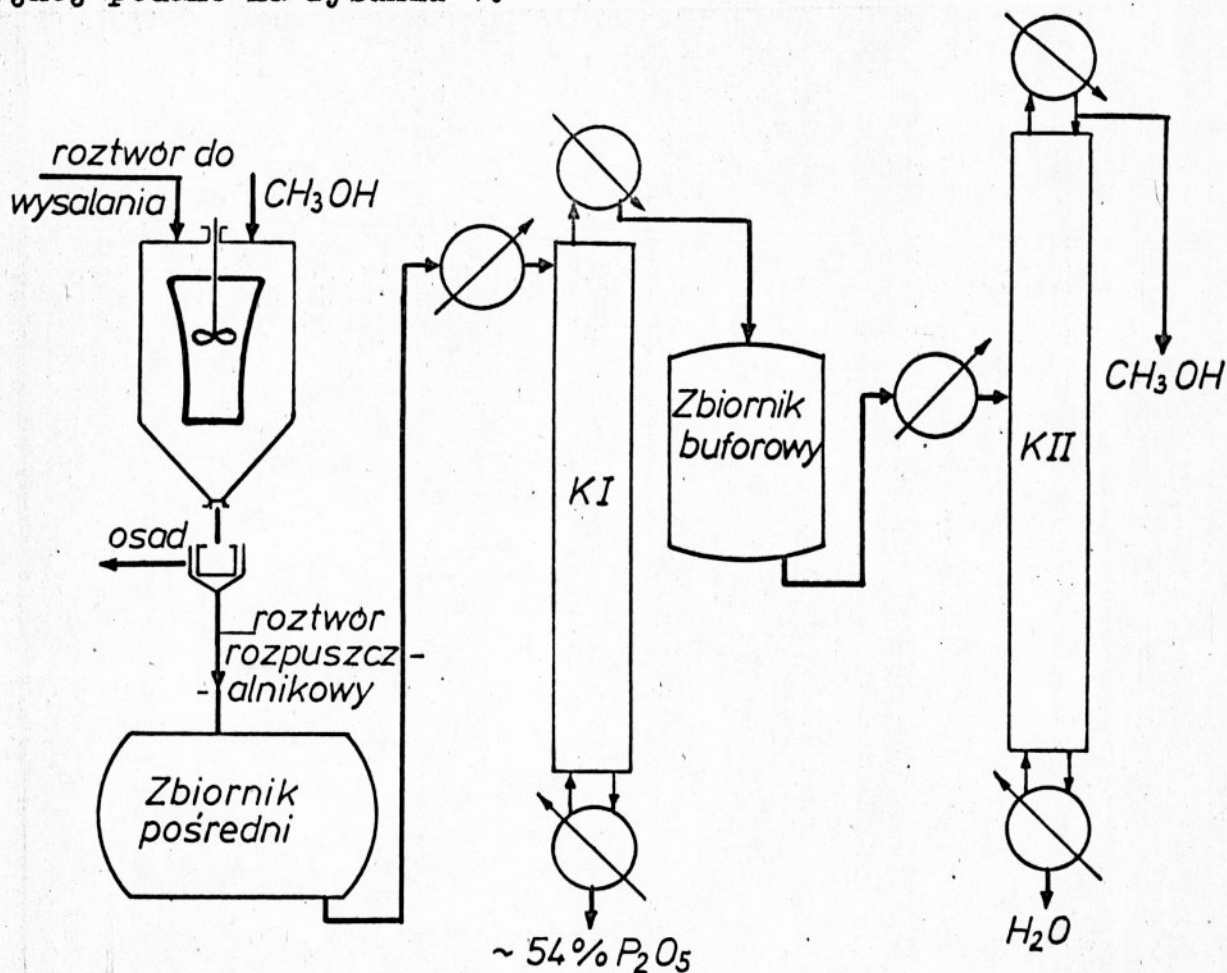
Dla destylacji układu trójskładnikowego metanol-woda-kwas fosforowy nie są znane warunki równowagi ciecz-para. Literatura nie podaje parametrów równowagi powyższego układu, ani też wpływu  $H_3PO_4$  na współczynnik lotności względnej.

Do projektowania, obliczania i optymalizacji destylacji konieczna jest znajomość parametrów równowagi fazowej ciecz-para destylowanego układu. Z tych też względów celowym wydawało się wyznaczenie tych parametrów.

Destylacja modelowa roztworu rozpuszczalnikowego kwasu fosforowego otrzymanego po usunięciu osadów wytrąconych podczas wysalania zanieczyszczeń, miała na celu potwierdzenie realności

technologicznej otrzymywania kwasu fosforowego ok. 54%  $P_2O_5$  i sprawdzenie jego jakości. Otrzymywany jako destylat wodno-metanolowy roztwór rozdzielany jest w "regeneracyjnej" kolumnie rektyfikacyjnej, w której odzyskuje się metanol.

Regenerację rozpuszczalnika organicznego można prowadzić również w tej kolumnie rektyfikacyjnej zgodnie z pierwszym wariantem technologicznym. Ze względu na zbliżony skład ilościowy surowca podawanego na kolumnę w obu wariantach, przebadano tylko regenerację metanolu zgodnie z drugą wersją technologiczną. Schemat węzła technologicznego przebadanego w skali laboratoryjnej podano na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat przebadanego węzła technologicznego otrzymywania czystego kwasu fosforowego

5. ROZPOZNAWCZE BADANIA TESTUJĄCE OCZYSZCZANIE EKSTRAKCYJNEGO  
KWASU FOSFOROWEGO METODĄ WYSALANIA ZANIECZYSZCZEŃ METANOLEM

Wytrącanie osadów z rozkładu  $H_3PO_4 - H_2O - \sum$  zanieczyszczeń - rozpuszczalnik organiczny zachodzi na skutek zmiany rozpuszczalności poszczególnych zanieczyszczeń po wprowadzeniu do roztworu porozkładowego rozpuszczalnika organicznego. Najbardziej słusznym rozwiązaniem jest prowadzenie wytrącania zanieczyszczeń z roztworów powstałych z rozkładu fosforytów w obecności jonu amonowego. Powstały roztwór porozkładowy jest roztworem wodnym kwasu fosforowego, fosforanu amonowego, siarczanu amonowego oraz zanieczyszczeń mineralnych i organicznych. Jon amonowy wpływa korzystnie na wysalanie zanieczyszczeń mineralnych, które ulegają współstrącaniu z siarczanem amonowym.

Prowadzone w roku 1977 badania wielkoprzemysłowe w ZCh"Police" [82] sprawdzające etap rozkładu surowca fosforowego Marokko II, pozwoliły otrzymać roztwory kwasu fosforowego i fosforanu amonowego na różnych poziomach stężeń:  $P_2O_5$  i jonów  $NH_4^+$  i  $SO_4^-$ . Z roztworów tych po wytrąceniu się osadów wtórnych wysalano zanieczyszczenia nieorganiczne metanolem. Składów roztworów nie modyfikowano. W pracy przedstawiono wyniki wysalania z roztworu posiadającego najkorzystniejsze własności spośród wyprodukowanych /odpowiedni stosunek  $N/SO_4^-$  /.

Podczas prób prowadzonych w tej samej instalacji w roku 1978 [81] do rozkładu używano fosforytu Floryda 68 BPL. Natomiast do etapu przemywania placka filtracyjnego fosfogipsu wprowadzany był na II płukanie odpadowy kwas siarkowy pochodzący

z wytwórni bieli tytanowej w celu zwiększenia efektywności odmywania. Wysalanie prowadzono na świeżo otrzymanym roztworze zateżonym w wyparce zateżającej stosując modyfikację składu roztworu. Zmieniano jedynie stężenie jonu  $\text{SO}_4^{=}$  przez wprowadzenie kwasu siarkowego uznając poziom azotu za odpowiedni.

Stosunkowo duża zawartość procentowa żelaza w roztworze podstawowym związana jest z składem surowca fosforowego oraz zmodyfikowanego systemu przemywań fosfogipsu.

Określenie stopnia przejścia żelaza do roztworu rozpuszczalnikowego służyło jako kryterium będące miarą skuteczności wysalania. Ocenę efektywności procesu było określenie stopnia przejścia  $\text{P}_2\text{O}_5$  do roztworu metanolowego. Równocześnie analizowano stężenie siarczanów w roztworze.

Eksperymenty prowadzono metodą okresową, utrzymując temperaturę pulpy na poziomie  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  przez chłodzenie przeponowe reaktora wodą wodociągową, Pulpę pochodzącą z wysalania roztworów Marokko II mieszano przez okres 2 godzin, natomiast z roztworów Floryda 68BPL przez okres 15 minut. Roztwór rozpuszczalnikowy analizowano na zawartość poszczególnych składników następującymi metodami:

- jon fosforanowy - metodą spektrofotometryczną wanadowo-molibdenową [88] ,
- jon siarczanowy - metodą miareczkowania  $\text{BaCl}_2$  wobec nitrochromazo [89] ,
- jon amonowy - metodą destylacyjną Parnas-Wagnera [88] ,
- jon żelazowy - metodą spektrofotometryczną z kwasem salicylowym [90] .

### Omówienie wyników

Poszczególne roztwory o masie 100 g mieszano w odpowiednich stosunkach wagowych z technicznym metanolem. Stopień przejścia analizowanych składów do roztworu określano wskaźnikami  $\eta$  i. Zestawienie wyników przedstawiono w poniższych tabelach i wykresach.

Wyniki eksperymentów posłużyły do przygotowania ciągłego, modelowego procesu wysalania zanieczyszczeń.

T a b e l a 1

Wyniki testów wysalania zanieczyszczeń z roztworu pochodzącego z rozkładu fosforytu Marokko II /N-1,122%/ - roztwór I

Roztwór	$\frac{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{r-r podstaw.}}$	$\frac{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{P}_2\text{O}_5}$	$\rho$	Stęż. $\text{P}_2\text{O}_5$ w roztw.	$\eta_{\text{P}_2\text{O}_5}$	Stęż. $\text{SO}_4$ w roztw.	Stęż. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ w roztw.	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$\eta_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Masa osadu $\frac{\text{masa}}{\text{r-ru}} \frac{\text{podst.}}{\text{g/g}}$
	g/g	g/g	kg/m <sup>3</sup>	%	%	%	%	g/g	%	g/g
podstawowy	-	-	1286,3	27,525	-	2,404	0,167	9,37	-	-
1	1,5	6,659	970,5	8,800	97,26	0,62	0,0402	218,91	58,97	0,0481
2	1,775	7,880	940,0	7,966	98,01	0,547	0,0213	373,99	34,87	0,0520
3	2,28	10,123	913,4	6,700	97,5	0,473	0,0096	699,37	18,46	0,0519
4	2,5	11,099	900,3	6,265	97,4	0,440	0,0070	895,00	14,39	0,0520
5	3,55	15,760	878,0	4,774	96,77	0,350	0,0036	1307,95	9,79	0,0544
6	4,5	19,978	830,0	3,920	96,23	0,284	0,0035	1120,00	11,39	0,0520

$\eta_i$  - stopień przejścia analizowanego związku z kwasu surowego do roztworu rozpuszczalnikowego /%/

T a b e l a 2

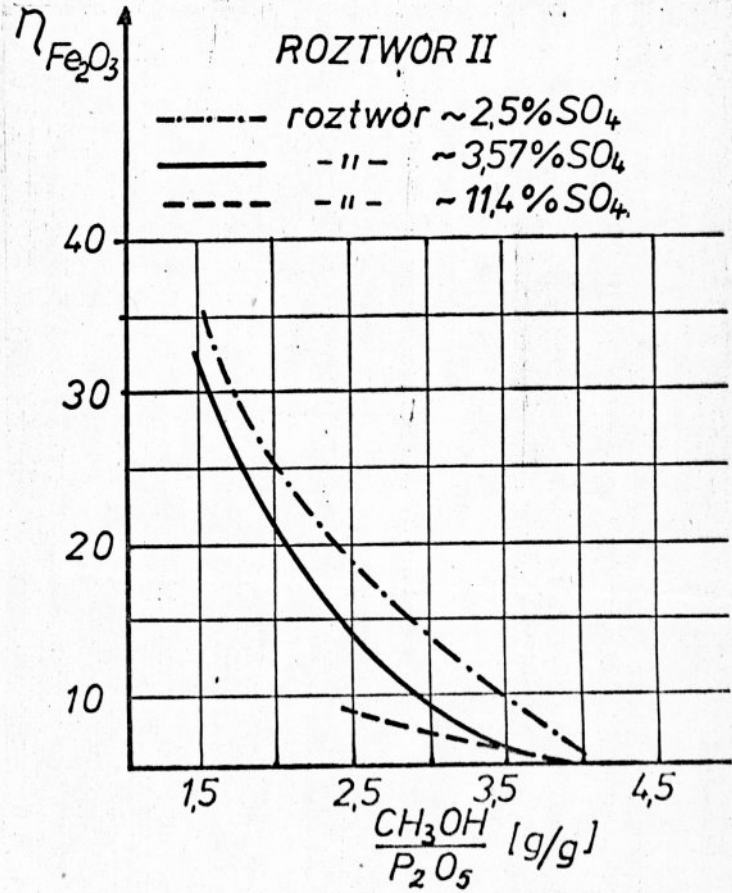
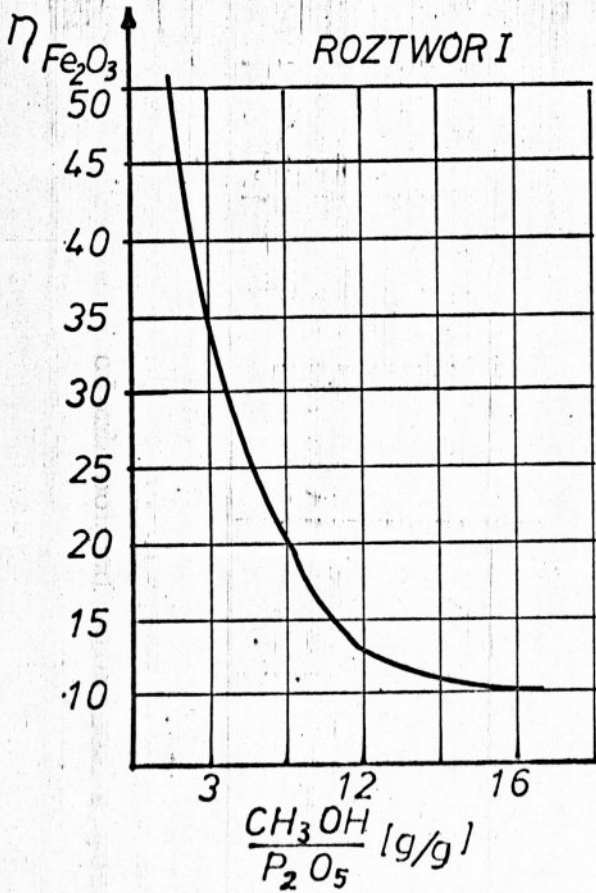
Wyniki testów wysalania zanieczyszczeń z roztworu pochodzącego z rozkładu fosforytu Floryda 68BPL /N-2,3%/ - roztwór II

	Stęż. $\text{SO}_4^{=}$ w r-rze podstawo- wym  %	$\frac{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{r-rów}} / \frac{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{podstaw.}}$ g/g	$\frac{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ w r-rze. podstaw. g/g	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	Stęż. $\text{P}_2\text{O}_5$ w r-rze rozp. %	$\eta_{\text{P}_2\text{O}_5}$ %	Stęż. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ w r-rze rozp. %	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ g/g	$\eta_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ %	Stęż. $\text{SO}_4^{=}$ w r-rze rozp. %	Masa osadu masa r-ru podstaw. g/g
1	2,5	0,6	1,488	1,1	26,96	73,56	0,808	33,37	35,55	-	0,29
2	2,4	1,0	2,480	1,0	19,87	53,73	0,425	46,76	18,53	-	0,61
3	2,5	1,2	2,976	0,983	17,98	49,93	0,291	61,77	13,04	-	0,67
4	2,5	1,4	3,472	0,975	16,1	54,50	0,170	94,71	9,28	-	0,74
5	2,5	1,6	3,968	0,949	14,61	54,34	0,112	130,41	6,72	-	0,74
6	3,59	0,6	1,488	1,118	28,05	85,57	0,924	30,36	31,66	-	0,22
7	3,61	1,0	2,480	1,053	21,35	21,35	63,01	53,11	13,25	-	0,53
8	3,57	1,2	2,976	1,01	19,10	59,21	0,225	84,89	7,88	1,16	0,59
9	3,57	1,4	3,472	0,974	16,8	55,21	0,174	96,55	6,46	0,90	0,52
10	3,57	1,6	3,968	0,941	14,61	57,98	0,140	104,36	6,23	0,80	0,55
11	11,40	1,0	2,480	1,061	22,47	87,49	0,652	34,45	9,98	-	0,23
12	11,47	1,2	2,976	1,023	20,22	87,77	0,506	39,97	7,72	4,32	0,35
13	11,39	1,4	3,472	0,991	19,10	81,72	0,405	47,16	6,13	3,68	0,37
14	11,40	1,6	3,968	0,979	18,54	86,91	0,351	52,82	5,82	-	0,45

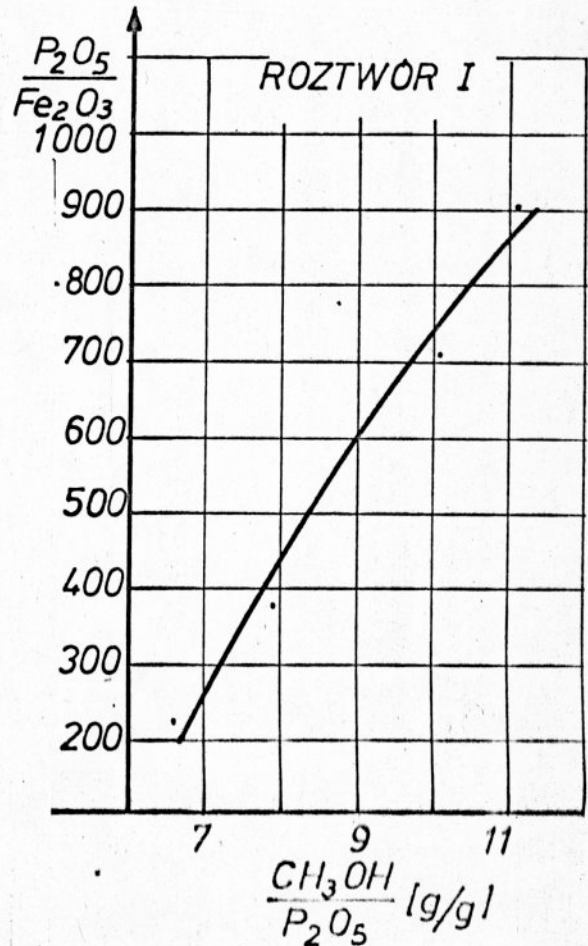
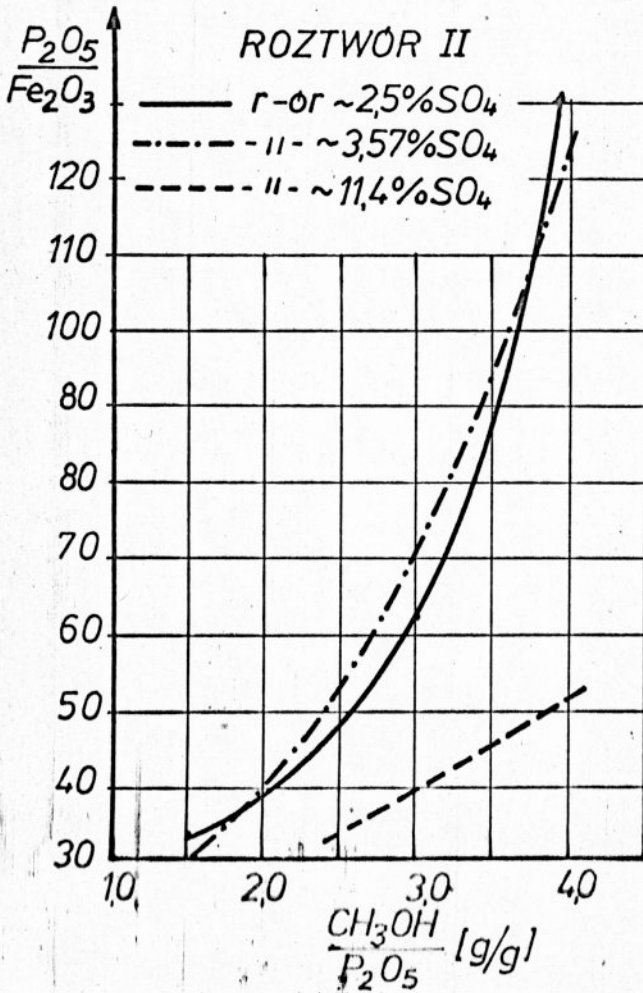
Uwaga

Puste miejsca w kolumnie stężenie  $\text{SO}_4^{=}$  oznacza, że nie analizowano stężenia  $\text{SO}_4^{=}$  w roztworze rozpuszczalnikowym.





Rys.5. Stopień przejścia Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do roztworów rozpuszczalnikowych



## 6. BADANIA MODELOWE PROCESU CIĄGŁEGO WYSALANIA ZANIECZYSZCZEN MINERALNYCH Z ROZTWORU POROZKŁADOWEGO

Wychodząc z doświadczeń uzyskanych w badaniach modelowych nad procesem rozkładu surowca fosforowego [83,84] i przeniesienie wniosków i wyników badań bezpośrednio do badań na skalę wielkoprzemysłową [81,82] założono, że proponowany sposób prowadzenia procesu wysalania i opracowania wyników eksperymentu pozwala na wyciągnięcie wniosków odpowiednich i przydatnych w praktyce przemysłowej.

Badania modelowe prowadzono w sposób ciągły w aparaturze laboratoryjnej symulując przemysłową realizację wysalania. Badania miały potwierdzić słuszność wyboru rozpuszczalnika przez określenie wskaźników efektywności technologicznej procesu i składu surowego roztworu poddawanego procesowi oczyszczania. Przeprowadzono analizę statystyczną, która pozwala na ściślejsze określenie korelacji i zależności obowiązujących w procesie. Przedstawiono w formie równań regresji parametry wyjściowe /zmiennie zależne/ będące jednocześnie wskaźnikami charakteryzującymi proces od zmiennych niezależnych określających parametry technologiczne procesu i skład surowego roztworu. Opis taki umożliwia wzajemne korelowanie wartości wielkości wejściowych i wyjściowych oraz umożliwia prowadzenie rozważań projektowych.

### 6.1. Aparatura modelowa

W badaniach zastosowano krystalizator ze stali kwaso-  
odpornej o pojemności  $0,75\text{dm}^3$  wyposażony w przelew i profilo-  
wane dno. Wewnątrz krystalizatora znajdował się dyfuzator  
z kierownicami, w którym umieszczono mieszadło turbinowe  
/załącznik 2/. Mieszadło napędzane poprzez giętki wał silnikiem  
o regulowanych obrotach. Konstrukcja taka zapewniała szybkie  
wyrównywanie się temperatury i stężenia w całej objętości  
krystalizatora przez odpowiednią cyrkulację i mieszanie pulpy.  
Krystalizator posiadał płaszcz chłodzący co umożliwiała chłodze-  
nie przeponowe i utrzymanie temperatury w wąskim przedziale  
zmian ze względu na egzotermiczny przebieg procesu.

Roztwory do wysalania oraz metanol dozowano w sposób  
ciągły pompkami perystaltycznymi typu Elmed 304 o skokowo regu-  
lowanym natężeniu przepływu.

Odbieraną przelewem w sposób ciągły pulpę filtrowano  
a filtrat rozdestylowywano w modelowej kolumnie destylacyjnej.

### 6.2. Realizacja procesu modelowego

Proces wysalania zanieczyszczeń prowadzono w sposób ciągły  
przez 170 godzin. Przebieg procesu kontrolowano przez pomiar  
i rejestrację:

- natężenia przepływu roztworu surowego i metanolu
- gęstości pulpy
- zawartości fazy stałej w pulpie

- gęstości filtratu
- temperatury
- masy odbieranej pulpy i filtratu.

Analityka procesu obejmowała określenie stężenia jonów: siarczanowego, fosforanowego, amonowego i żelazowego metodami opisanymi w rozdziale 5. Fluor oznaczano elektrodą jonoselektywną model 9409 Orion. Równocześnie pobierano próbki osadu do analiz rentgenowskich w celu określenia postaci krystalizujących osadów.

Roztwory do wysalania sporządzono w oparciu o roztwory wytworzone podczas prób przemysłowych w ZCh "Police" nad określeniem wpływu jonu amonowego na przebieg procesu rozkładu surowca fosforowego i krystalizację fosfogipsu. W czasie trwania prób jako surowca fosforowego używano fosforyt Marokko II. Roztwory pobierano z instalacji przemysłowej w różnych fazach przebiegu procesu stąd też wynikał ich zmienny skład. Jako roztwory podstawowe użyto 4 typy roztworów porozkładowych:

roztwór  $A_1$  - filtrat wytworzony o stężeniu 27-28%  $P_2O_5$   
i 1,2-1,5 % N

roztwór  $X_1$  - filtrat wytworzony w okresie realizacji prób nad wytworzeniem roztworu  $H_3PO_4$  i  $NH_4H_2PO_4$   
o stężeniu 34-36%  $P_2O_5$  i 2,0-2,4% N

roztwór  $Y_1$  - roztwór pobrany ze zbiorników magazynowych zateżalni kwasu surowego zawierający 38-39%  $P_2O_5$   
i 2,6-2,9% N

roztwór  $Q_1$  - roztwór o składzie odpowiadającym założeniom bilansowym bezodpadowej metody równoczesnego wytwarzania nawozu NPK, kredy nawozowej oraz soli fosforowych [ 91 ] .

Roztwór ten zawiera 18-20%  $P_2O_5$  i 15-20%  $NH_4/2SO_4$ .

Ponadto skład tych roztworów korygowano przez dodatkowe wprowadzenie do roztworu podstawowego: siarczanu amonowego, kwasu fosforowego i kwasu siarkowego. Zabiegi te pozwoliły uzyskać 11 różnych roztworów wejściowych o składach uwzględniających możliwość wahań stężeń surowego roztworu porozkładowego otrzymanego w warunkach przemysłowych.

Zabiegi nad modyfikacją składu zapewniają możliwość wykorzystania wyników oczyszczania rozpuszczalnikowego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w aspekcie technologii bezodpadowej opracowanej w I-26 PWr , jak i tradycyjnej metody dwuwodzianowej.

Podczas trwania procesu zmieniano czas przebywania pulpy w aparacie /rys.7a/ oraz normę rozpuszczalnikową M /rys.7b/.

T a b e l a 3  
Składy roztworów dozowanych do aparatu

Lp.	Oznaczenie roztworu	Skład roztworu g/g			Skład roztworu %			
		$\frac{P_2O_5}{H_2O}$	$\frac{H_3PO_4}{NH_4H_2PO_4}$	$\frac{NH_4/2SO_4}{P_2O_5}$	N	F	SO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	A <sub>1</sub>	0,570	6,601	0,163	1,57	0,95	3,26	0,213
2	A <sub>2</sub>	0,524	7,107	0,267	1,96	0,92	4,89	0,21
3	X <sub>1</sub>	0,810	1,527	0,123	2,67	0,85	2,77	0,196
4	X <sub>2</sub>	0,812	4,221	0,249	2,57	0,8	5,44	0,188
5	X <sub>3</sub>	0,814	20,780	0,335	2,47	0,78	7,65	0,188
6	Y <sub>1</sub>	1,185	2,807	0,118	2,85	1,1	3,8	0,30
7	Y <sub>2</sub>	1,214	10,316	0,270	2,74	1,06	7,3	0,289
8	Y <sub>3</sub>	1,221	4,716	0,192	2,81	1,09	5,0	0,296
9	Y <sub>4</sub>	1,256	3,105	0,140	2,83	1,09	4,3	0,298
10	Q <sub>1</sub>	0,448	4,393	0,894	6,38	0,67	15,2	0,18
11	Q <sub>2</sub>	0,434	4,138	1,364	5,88	0,63	18,9	0,17

### 6.3. Omówienie wyników eksperymentu

#### 6.3.1. Analiza statystyczna

Opracowanie wyników przeprowadzono metodami statystycznymi. Zaproponowana metoda opracowania wyników eksperymentu równaniami regresji umożliwia opis matematyczny, obiektów o nieznanym charakterystykach na podstawie obserwacji wejść i wyjść. Pozwala przewidywać zmiany jednej zmiennej zależnej od zespołu zmiennych niezależnych /zmiennych wejściowych/. Wykorzystanie do tego celu numerycznej techniki obliczeniowej pozwala na szybkie rozwiązanie zadania dla dużej liczby punktów pomiarowych.

Zależności pomiędzy zmiennymi zależnymi a zmiennymi niezależnymi opisano przyjmując model wielokrotnej regresji liniowej funkcją

$$\hat{Y}_i = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i \quad /1/$$

oraz

$$\hat{Y} = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=n+1}^k b_i x_i^2 \quad /2/$$

Zadaniem przeprowadzonych obliczeń statystycznych było regresyjne określenie zmiennych zależnych, wyznaczenie nieznanymi parametrów funkcji regresji w celu najdokładniejszego zaaproxymowania zmiennej  $Y_i$ , określenie korelacji jednej ze zmiennych zależnych od zespołu zmiennych niezależnych.

Parametry funkcji regresji /współczynników regresji/ wyznacza się przez minimalizowanie sumy kwadratów odchyłek wartości zaobserwowanej i oszacowanej równaniem regresji /89/

$$S_R = \sum_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2 = \min \quad /3/$$

Przy uwzględnieniu postaci równania regresji dalszy etap polega na obliczeniu pochodnych cząstkowych funkcji  $S_R$  względem parametrów równania. Pochodne cząstkowe przyrównuje się do zera otrzymując układ równań normalnych zawierający  $n+1$  równań. Rozwiązanie tego układu równań pozwala obliczyć współczynniki  $b_0$  i  $b_i$  równania regresji.

Korelację między wartością  $Y$  i  $\hat{Y}$  czyli wyjściem obiektu a wyjściem modelu lub wyjściem obiektu a zbiorem wejść określa kwadrat współczynnika korelacji wielokrotnej

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{\sum (Y - \bar{Y})^2} \quad \text{gdzie } \bar{Y} = \frac{\sum Y}{N} \quad /4/$$

Współczynnik korelacji przyjmuje wartości w przedziale  $0 \leq R \leq 1$ , wartość bliska jedności świadczy o silnym związku.

Współczynnik korelacji dwóch zmiennych wyznacza równanie

$$r_{yx} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad /5/$$

Istotność korelacji wielowymiarowej weryfikowano przez porównanie obliczonej wartości  $F_{obl}$  testu Snedecora i porównanie go z wartością tabelaryczną  $F_{\alpha, k, N-k-1}$

gdzie  $N$  - ilość parametrów

$k$  - ilość zmiennych



F określa się zależnością

$$F = \frac{N-k-1}{k} \cdot \frac{\sum_n (\hat{y}_n - \bar{y})^2}{\sum_n (y_n - \hat{y}_n)^2} \quad /6/$$

6.3.2. Opracowanie statystyczne wyników modelowego wywołania  
rozpuszczalnikowego

Jako zmienne zależne i zmienne niezależne wybrano następujące wyrażenia

Zmienne niezależne

$$X_1 = \frac{P_2O_5}{H_2O} \quad [g/g]$$

$$X_2 = \frac{H_3PO_4}{NH_4H_2PO_4} \quad [g/g]$$

$$X_3 = \frac{NH_4/2SO_4}{P_2O_5} \quad [g/g]$$

$$X_4 = \text{czas przebywania } /T/ \quad [h]$$

$$X_5 = \frac{CH_3OH}{P_2O_5} \quad [g/g]$$

$$X_6 = \text{temperatura} \quad [^{\circ}C]$$

Zmienne zależne

$$Y_1 = \frac{\frac{P_2O_5}{F} \cdot \eta}{M} \cdot 10^3$$

$$Y_2 = M = \frac{CH_3OH}{\sum P_2O_5 \text{ ekstr}}$$

$$Y_3 = \frac{P_2O_5/F}{CH_3OH}$$

$$Y_4 = \frac{P_2O_5}{F} \cdot \eta \cdot 10^3$$

$$Y_5 = \frac{P_2O_5}{F} \quad [g/g]$$

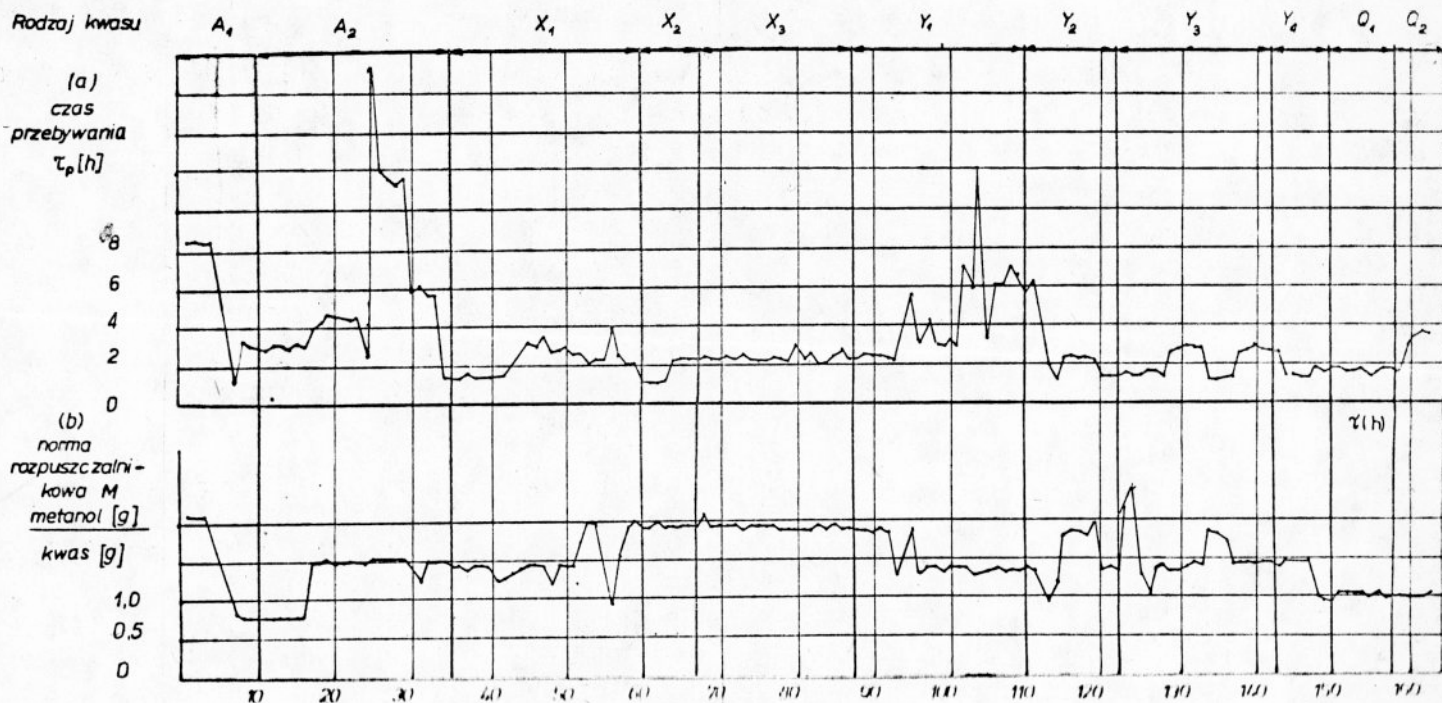
$$Y_6 = \frac{P_2O_5}{Fe_2O_3} \quad [g/g]$$

$$Y_7 = \frac{P_2O_5}{SO_4^{2-}} \quad [g/g]$$

$$Y_8 = \frac{P_2O_5}{N} \quad [g/g]$$

$$Y_9 = \eta P_2O_5 \quad [\%]$$

Na wykresie 7 przedstawiono warunki procesowe stosowane w badaniach modelowych dla poszczególnych roztworów kwasów.



Rys.7. Warunki procesowe stosowane w badaniach modelowych

Zmienne zależne  $Y_1, Y_2, Y_3$  określają czystość kwasu, sprawność fosforanową i ilość metanolu, stanowią wskaźniki ekonomiczne procesu oczyszczania i regeneracji rozpuszczalnika.

Pozwala to na optymalizowanie stopnia czystości uzyskiwanych w procesie roztworów a tym samym i stopnia czystości finalnych produktów, nakładów energetycznych związanych z regeneracją rozpuszczalnika organicznego.

Zmienne te wspólnie ze zmiennymi  $Y_4$ , i  $Y_9$  przedstawiono na rys.8 w zależności od czasu i stosowanych warunków procesowych.



Rys.8. Charakterystyki procesowe określające przebieg procesu oczyszczania metodą wysalania rozpuszczalnikowego

Zmienne  $Y_5, Y_6, Y_7, Y_8$  określają skuteczność procesu oczyszczania dla poszczególnych jonów w zależności od stosowanych warunków procesowych. Ich przebieg przedstawia rys. 9.



Rys.9.

Skuteczność procesu oczyszczania metodą wysalania rozpuszczalnikowego w zależności od warunków procesowych.

Zależności funkcyjne opisane równaniem /1/ i /2/ opisujące przebieg procesu wysalania umożliwiają ocenę zależności dla poszczególnych zmiennych zależnych od zespołu zmiennych niezależnych będących parametrami procesu.

Nieznane parametry  $b_i$  obliczano korzystając z programu obliczeniowego OBSM na terminalu Minimop podłączonym do maszyny cyfrowej ODRA serii 1300.

Obliczone współczynniki regresji  $b_i$  charakteryzują wpływ danej zmiennej niezależnej na rozpatrywaną zmienną zależną. Wartość bezwzględna współczynnika określa wielkość wpływu a znak kierunek oddziaływania jednej zmiennej na drugą.

Istotność korelacji zweryfikowano testem F Snedecora

$$/F_{obl} > F_{\alpha, k, N-k-1}/.$$

Wyniki uzyskane z obliczeń przedstawiono w tabeli 5 i 6.

Szczegółową analizę statystycznych obliczeń przedstawiono dla modelu opisanego równaniem /1/ w załączniku 3 a dla modelu opisanego równaniem /2/ w załączniku 4.

Zestawienia te zawierają współczynniki korelacji wielokrotnej R, współczynniki korelacji cząstkowej  $r_{xy}$ ,  $r_{xx}$ , wartości krytyczne współczynników korelacji.

Przedstawiono również zestawienie pomocniczych wyrażeń  $\sum x_i$ ,  $\sum x_i y$ ,  $\sum (x_i)^2$ ,  $(\sum x_i)^2$ ,  $\sum x_i x_j$ ,  $\sum y$ ,  $\sum y^2$ ,  $(\sum y)^2$ .

Błąd eksperymentu wynika z błędów stosowanych podczas prób modelowych metod analitycznych i instrumentalnych. I tak określenie stężenia  $P_2O_5$  i  $SO_4^{=}$  przeprowadzono z błędem względnym odpowiednio 5 i 2%. Oznaczenie żelaza i fluoru określono z błędem względnym 3%.

Tabela 5

Współczynniki regresji równania  $N$ 

	$b_i$								
	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$	$Y_6$	$Y_7$	$Y_8$	$Y_9$
	$\frac{P_2O_5}{F} \cdot 10^3$ $\frac{M}{M}$	$\frac{CH_3OH}{\sum P_2O_5 \text{ ext}}$ g/g	$\frac{P_2O_5/F}{CH_3OH}$ g	$\frac{P_2O_5}{F} \cdot 10^3$	$\frac{P_2O_5}{F}$ g/g	$\frac{P_2O_5}{Fe_2O_3}$ g/g	$\frac{P_2O_5}{SO_4}$ g/g	$\frac{P_2O_5}{N}$ g/g	$\eta$ %
$b_0$	3,55	2,99	4,72	-2,14	74,2	486	23,4	18,9	77,4
$b_1$	6,18	-2,55	0,459	17,8	191	-151	-0,635	0,086	3,54
$b_2$	0,170	-0,055	0,061	1,11	12,6	-12,4	-0,818	-0,232	0,502
$b_3$	2,04	-0,679	-0,278	4,79	1,18	35,9	-16,1	-11,7	7,46
$b_4$	-0,488	0,055	0,442	-1,75	-22,6	-31,6	-0,433	-0,203	-0,717
$b_5$	-0,647	3,89	0,376	20,6	285	606	8,74	3,88	-11,3
$b_6$	0,041	-0,035	-0,263	-0,166	-5,19	-26,1	-0,429	0,09	0,465
R	0,505	0,771	0,735	0,669	0,742	0,614	0,673	0,653	0,322
F	6,39	27,43	21,95	15,15	22,82	11,32	15,45	13,88	2,16

$$F_{0,01,125,6} = 2,95$$

T a b e l a 6  
Współczynniki regresji równania /2/

	$b_i$								
	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$	$Y_6$	$Y_7$	$Y_8$	$Y_9$
	$\frac{P_2O_5 \cdot 10^3}{F}$	$\frac{CH_3OH}{\sum P_2O_5 \text{ ex}}$ g/g	$\frac{P_2O_5/F}{CH_3OH}$ g	$\frac{P_2O_5}{F} \cdot 10^3$	$\frac{P_2O_5}{F}$ g/g	$\frac{P_2O_5}{Fe_2O_3}$ g/g	$\frac{P_2O_5}{SO_4 =}$ g/g	$\frac{P_2O_5}{N}$ g/g	$\eta$ %
$b_0$	4,69	-5,18	-3,95	-45,0	-1062	385	17,2	36,2	165
$b_1$	6,04	-3,08	-0,091	14,1	109	-171	-0,90	1,32	8,79
$b_2$	0,168	-0,036	0,082	1,21	15,3	-12,1	-0,804	-0,273	0,296
$b_3$	2,02	-0,668	-0,265	4,75	1,94	34,6	-16,1	-11,7	7,29
$b_4$	-1,73	0,224	0,673	-5,82	-45,3	-106	0,45	-0,093	-4,73
$b_5$	0,758	14,0	11,0	85,2	1800	909	14,6	-19,0	-114
$b_6$	0,072	0,042	-0,184	0,407	7,09	-22,5	-0,397	-0,095	-0,281
$b_7$	0,104	-0,019	-0,024	0,317	1,26	6,20	-0,077	-0,015	0,385
$b_8$	-0,531	-3,47	-3,64	-22,3	-521	-107	-1,96	7,88	35,3
R	0,534	0,805	0,782	0,689	0,777	0,635	0,676	0,670	0,448
F	5,49	25,26	21,67	12,40	20,91	9,27	11,55	11,08	3,45

$$F_{0,01,125,8} = 2,65$$

### 6.3.3. Wnioski

Czas przebywania /zmienna niezależna  $x_4$ / ma wpływ nieznaczny albo ujemny /dla fluoru i żelaza/ na zmienne wyjściowe. Wytrącanie osadów nie jest zależne w prosty sposób od rozpuszczalności w przypadku gdy w roztworze występują dość duże przesycenia i zaburzenia związane z przejściem na inne warunki procesowe. Tym można tłumaczyć wpływ zmiennej niezależnej  $x_4$  na parametry wyjściowe.

Wzrost temperatury /zmienna  $x_6$ / pogarsza stopień oczyszczania kwasu.

Najbardziej istotne znaczenie dla procesu oczyszczania ma wskaźnik  $Y_5$ , charakteryzuje on poziom fluoru w wysolonym roztworze. Wskaźnik ten utrzymywano na poziomie 500, zapewnia to otrzymanie fosforanu paszowego o zawartości fluoru nie większej niż 0,04%. Dane norm zagranicznych dopuszczają procentową zawartość fluoru w fosforanie w granicach 0,05% do 0,2% F [92].

Analiza współczynników regresji równania  $Y_5$  wykazuje, że decydujący wpływ na wartość tego wskaźnika posiada  $x_5$  tj. ilość podawanego do procesu oczyszczania metanolu. Ilość ta decyduje też o wartościach pozostałych wskaźników procesowych charakteryzujących zdolność oczyszczania kwasu od takich zanieczyszczeń jak:  $Fe_2O_3$ ,  $SO_4^{=}$  / $Y_6, Y_7$ /.

Składy wytrąconych osadów w poszczególnych fazach procesu podaje tabela 7. Przedziały zmienności poszczególnych składników przedstawiono na podstawie 4 analiz wykonanych podczas każdej z faz procesu.



T a b e l a 7

Przedziały zmienności wytrąconych osadów podczas poszczególnych faz procesu [87]

Faza procesowa	Skład osadu /% wag./				
	F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
A <sub>1</sub>	2,8-4,2	0,5-0,9	7,5-9,8	6,7-8,6	38,5-46,5
A <sub>2</sub>	2,9-4,8	0,7-1,1	8,4-13,6	16,6-18,2	24,2-36,2
X <sub>1</sub>	3,1-3,8	0,6-1,0	7,8-9,6	7,4-8,9	39,6-58,4
X <sub>2</sub>	5,1-6,4	0,2-0,6	10,8-13,8	14,1-18,2	32,5-38,6
X <sub>3</sub>	7,1-8,9	0,9-2,1	6,1-12,1	15,6-28,6	29,1-33,6
Y <sub>1</sub>	1,7-3,7	0,4-0,7	3,6-4,2	9,5-12,8	37,1-44,2
Y <sub>2</sub>	8,2-13,9	0,4-2,4	8,4-14,2	30,6-44,8	19,1-24,6
Y <sub>3</sub>	7,4-12,1	1,9-2,7	7,2-9,2	22,4-28,2	24,9-36,4
Y <sub>4</sub>	8,0-11,8	1,1-2,3	7,1-8,4	18,6-24,4	26,3-29,4
Q <sub>1</sub>	4,2-5,8	0,8-0,9	7,5-14,6	44,2-51,2	3,6-4,8
Q <sub>2</sub>	4,0-5,2	0,7-0,8	14,8-18,4	52,1-65,2	0,9-1,9

Rentgenowska analiza osadów wykonana aparatem TUR 62 z dyfrakto-  
metrem HZG-3 przy stosowaniu lampy miedzianej CuK<sub>α</sub> wykazała  
szereg krystalicznych soli. Osady te składają się z następują-  
cych soli:

NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, /NH<sub>4</sub>/<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, /NH<sub>4</sub>/<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, NH<sub>4</sub>F, /NH<sub>4</sub>/<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O,  
MgSiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O, NaSiF<sub>6</sub>, CaSiF<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O, CaF<sub>2</sub>, Na/NH<sub>4</sub>/<sub>2</sub>AlF<sub>6</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O,  
FeSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Wysolone osady zawierają znaczne ilości jonu amonowego i fosforanowego oraz zawierają szereg mikroelementów i dlatego nadają się do stosowania jako środki nawozowe. Mogą one być wprowadzane do współdziałającego z etapem oczyszczania ciągu nawozowego NPK.

Próbki osadów wysolonych z fosforytów Płn. Karolina [54] badane jako źródło fosforu dla kukurydzy były tylko nieznacznie mniej wartościowe od konwencjonalnych źródeł fosforu. Potwierdza to słuszność koncepcji zagospodarowania wytrąconych osadów w metodzie I-26 PWr przez skierowanie ich do ciągu nawozów kompleksowych.

7. BADANIE MODELOWEGO PROCESU REGENERACJI ROZPUSZCZALNIKA ORGANICZNEGO Z PROCESU OCZYSZCZANIA KWASU FOSFOROWEGO METODĄ WYSALANIA METANOLOWEGO

Roztwór rozpuszczalnikowy kwasu fosforowego po oddzieleniu wytrąconych zanieczyszczeń może być przerabiany bezpośrednio na sole fosforanowe o wysokim stopniu czystości na drodze bezpośredniej neutralizacji /wersja I/ gazowym amoniakiem, zasadami lub węglanami metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Układ wodno-rozpuszczalnikowy po oddzieleniu wytrąconych soli fosforowych nie stwarza istotnych problemów w węźle regeneracji rozpuszczalnika.

Ze względu na rozpuszczoną w układzie pewną ilość substancji nieorganicznych pochodzących z neutralizacji roztworu i zanieczyszczeń, które pozostały po wysoleniu rozpuszczalnikowym można się spodziewać wystąpienia efektów solnych. Poziom soli w binarnym układzie woda-rozpuszczalnik organiczny jest jednak tak niski [93], że w rozpatrywanej pracy wpływ ten pominięto. Przedstawione obliczenia dla węzła regeneracji metanolu oparto na założeniach projektu procesowego [91] i założeniu o braku wpływu rozpuszczonych soli na równowagę ciecz-para.

Drugą równoważną wersją przerobu roztworu rozpuszczalnikowego kwasu fosforowego jest wytwarzanie stężonego kwasu fosforowego o stężeniu ok. 54%  $P_2O_5$  i wysokim stopniu czystości /wersja II/. Ze względu na brak informacji o wpływie

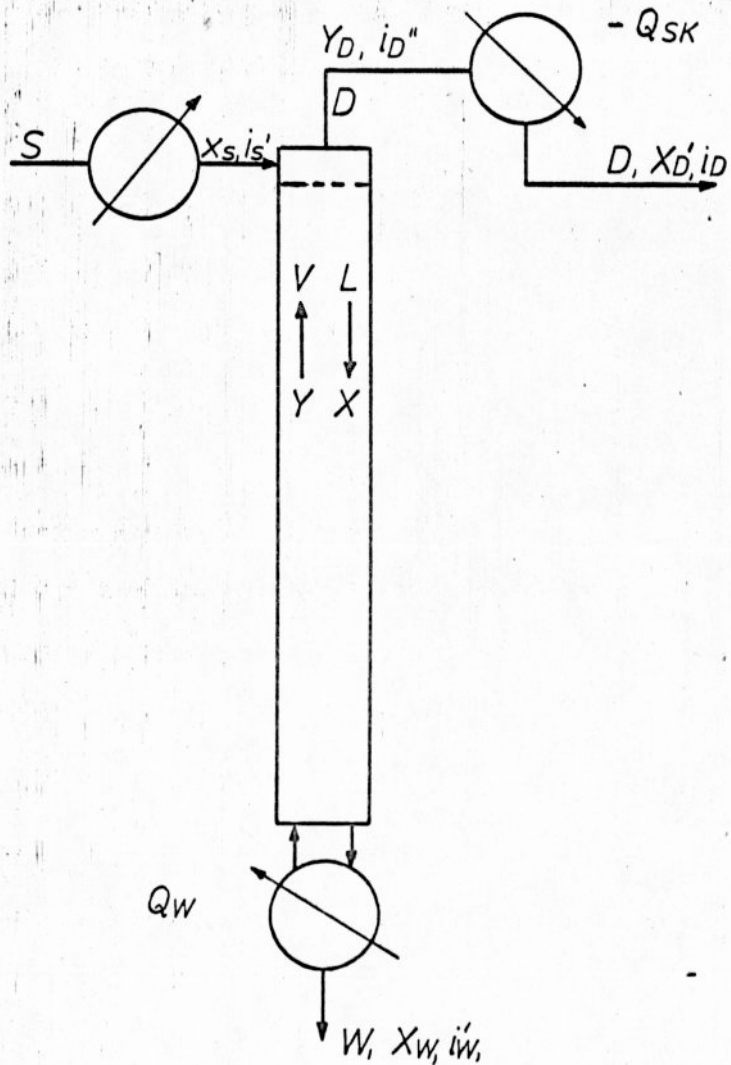
$H_3PO_4$  na parametry równowagi ciecz-para w rozpatrywanym układzie, celowym stało się ich wyznaczenie.

Roztwór metanolowy kwasu fosforowego jest układem składającym się z dwóch składników lotnych /metanol, woda/ i jednego nielotnego /kwas fosforowy/. Do rozdzielenia tego układu zaproponowano zestaw destylacyjny pokazany schematycznie na rys.4.

Realizację procesu regeneracji rozpuszczalnika przeprowadzono dla roztworów rozpuszczalnikowych kwasu fosforowego otrzymanych w fazach procesowych wysalania  $X_1$  i  $X_2$ . Roztwory te połączone otrzymując roztwór wynikowy X. Podobnie postąpiono z roztworami pochodzącymi z faz procesowych  $Y_1$ , otrzymując roztwór Y. Roztwory te poddano niezależnie destylacji w kolumnie odpędowej /kolumna KI/ w dwóch etapach. Otrzymane w wyniku destylaty wodno-rozpuszczalnikowe z obydwu roztworów połączone i poddano rektyfikacji we współdziałającej kolumnie regeneracyjnej /kolumna KII/ w celu odzyskania metanolu.

#### 7.1. Równania opisujące destylację odpędową

Kolumna K I składa się tylko z części odpędzającej. Dolna część kolumny połączona jest z wyparką. Surowiec w stanie ciekłym o temperaturze wrzenia doprowadza się na szczyt kolumny. Cała faza parowa po skropleniu odbierana jest jako destylat, kolumna pracuje bez orosienia szczytowego / $R=0$ /. Pozwala to na otrzymanie dobrze oczyszczonego od pozostałych składników składnika ciężkiego. Schemat strumieni masowych i cieplnych przedstawiono na rys.10.



Rys.10. Strumienie masowe i ciepłne kolumny odpędzającej

Bilans masowy, składnika i ciepłny przedstawiają równania /7/, /8/ i /9/.

$$S = D + W \quad /7/$$

$$S \cdot x'_s = D x'_D + W x'_W \quad /8/$$

$$S \cdot i_s + Q_w = D i''_D + W i'_W \quad /9/$$

Ilość ciepła doprowadzanego do wyparki przedstawia równanie wyprowadzone z powyższych równań

$$Q_w = S \left[ /i''_D - i_s/ - \frac{y_o - x'_s}{y_D - x'_w} / i''_D - i'_w / \right] \quad /10/$$

Uwzględniając straty ciepłne  $Q_{str}$  i przekształcając równanie /10/ oraz wprowadzając podstawienie:

$$S = W \frac{y_D - x'_w}{y_D - x'_w} \quad /11/$$

wyprowadzono równanie /12/ określające obciążenie ciepłne wyparki:

$$\frac{Q_w}{W} = \frac{y_D - x'_w}{y_D - x'_w} /i''_D - i'_s/ - /i''_D - i'_w/ + \frac{Q_{sw}}{W} \quad /12/$$

Równanie linii ruchowej kolumny dla strumieni masowych wyprowadzono z równań bilansowych dla dowolnego przekroju kolumny.

Otrzymano dwa zespoły równań

$$V_x + W = L_x \quad /13/$$

$$V_x y + W x'_w = L_x x$$

$$V_x + S = D + L_x \quad /14/$$

$$V_x y + S x'_s = D y_D + L_x x'$$

$$y = \frac{L_x}{L_x - W} x' - \frac{W}{L_x - W} x_w \quad /13a/$$

$$y = \frac{L_x}{D + L_x - S} x' + \frac{D y_D - S x'_s}{D + L_x - S} \quad /14a/$$

7.2. Wyznaczenie parametrów równowagi ciecz-para układu metanol-woda-kwas fosforowy w warunkach izobarycznych metodami korelacyjnymi

Literatura nie podaje parametrów równowagi ciecz-para dla układu metanol-woda-kwas fosforowy, ani też wpływu  $H_3PO_4$  na współczynniki lotności względnej.

Przygotowanie obliczeń destylacji tego składu wymaga znajomości parametrów równowagi. Celowym stało się wyznaczenie tych parametrów. Destylacja realizowana jest na rzeczywistym układzie metanol-woda-kwas fosforowy pochodzącym z wysalania rozpuszczalnikowego. Skład takiego roztworu niezna- cznie różni się od roztworu spreparowanego z czystych skład- ników. Przyjęto jednak, że poziom występujących w układzie zanieczyszczeń jest mały i dominujące znaczenie na efekt solny będzie wykazywał jedynie  $H_3PO_4$ . Przyjęcie takiego wyjściowego stanu nie komplikuje opisu zjawiska zachodzącego przy technicznym rozwiązaniu destylacji.

Badany układ składa się z jednego elektrolitu i dwóch nieelektrolitów. Nieelektrolity metanol i woda są rozpusz- czalnikami polarnymi o dużej stałej dielektrycznej. Stała dielektryczna odgrywa decydującą rolę w przypadku dysocjacji i asocjacji elektrolitów.

Badano równowagę fazową układu  $H_2O - H_3PO_4$  w szerokim zakresie stężeń i temperatur. Dla występującego zakresu temperatur do  $200^\circ C$  skład fazy parowej jest jednoskładnikowy [94]. Badano stałe dysocjacji i współczynniki aktywności w roz-

tworach kwasu fosforowego dla temp.  $25^{\circ}\text{C}$  [95]. Autorzy wykazują występowanie różnych form jonowych występujących w roztworze. Utrudniają one opis układu w badanych warunkach. Dlatego w pracy dla badanego układu przedstawiono dwa modele uproszczone. Jeden nie zakładający i drugi zakładający całkowitą dysocjację składnika nielotnego.

### 7.2.1. Metoda pomiarowa

Do wyznaczenia parametrów równowagi zastosowano metodę dynamiczną wykorzystującą ebuliometr Świętosławskiego. Zasada działania aparatu została opisana w pracy [96]. Pomiar prowadzono w warunkach stałego ciśnienia /ciśnienie atmosferyczne  $1013,3^{\pm} 10$  hPa/. Oznaczenie równowagi ciecż-para przy wykorzystaniu ebuliometru Świętosławskiego polega na wyznaczeniu temperatury wrzenia jako funkcji składu cieczy i obliczeniu składu pary będącej w równowadze z cieczą.

Skład mieszaniny ciekłej sporządzano syntetycznie o z góry założonych wielkościach stężeń. Pomiar temperatury przeprowadzono przy użyciu termometru rtęciowego o dokładności  $0,05^{\circ}\text{C}$ .

Ciśnienie atmosferyczne kontrolowano przy użyciu tzw. "wzorcowego ebuliometru", który był napełniony wodą destylowaną. Pomiar temperatury wrzenia wody pozwala na odczyt ciśnienia z tabel IPTS-68 /International Practical Temperature Scale of 1968/ sporządzonych przez National Bureau of Standards [97].

Zalety wybranej metody oznaczania równowagi ciecż-para oraz przyrządu pomiarowego szczegółowo omówiono w pracach [98,99]. Przyrząd Świętosławskiego należący do grupy przyrządów z obiegiem obu faz, które są najdokładniejsze ze wszystkich aparatów dynamicznych [99], zapewnia odpowiednią dokładność oznaczenia w stosowanym zakresie ciśnień.



### 7.2.2. Określenie stanu standardowego

Dla nieelektrolitów wybiera się zazwyczaj jako stan standardowy czysty składnik w temperaturze i pod ciśnieniem roztworu. Aktywność  $a_j$  jest określona zależnością

$$\ln a_j = \frac{\mu_j - \mu_j^0}{RT} \quad /15/$$

gdzie

$\mu_j^0$  - potencjał chemiczny składnika w przyjętym stanie standardowym

aktywność powiązana jest ze stężeniem zależnością

$$a_j = x_j \gamma_j \quad /16/$$

gdzie

$\gamma_j$  - współczynnik aktywności j-tego składnika

$x_j$  - ułamek molowy j-tego składnika w fazie ciekłej

Dla elektrolitu jako stan standardowy przyjmuje się hipotetyczny stan czystego składnika w temperaturze i pod ciśnieniem roztworu.

Aktywność dla modelu uwzględniającego jak i nie uwzględniającego dysocjację określona jest analogicznymi wzorami jak dla nieelektrolitów równania /15/ i /16/.

Przy takim wyborze stanu standardowego współczynnik aktywności rozpuszczalnika  $\gamma_j \rightarrow 1$  gdy  $x_j \rightarrow 1$  natomiast dla elektrolitu  $\gamma_3 \rightarrow 1$  gdy  $x_3 \rightarrow 0$ .

Przyjęcie innego warunku brzegowego dla elektrolitu mianowicie

$\gamma_3 \rightarrow 1$  gdy  $x_3 \rightarrow 1$  zmienia postać równania na współczynnik aktywności liczonego wg równań funkcji nadmiarowej.

7.2.3. Wyznaczenie korelacji mieszanin dwuskładnikowych  
- model nie uwzględniający dysocjacji

a/ metanol - woda

Ciśnienie parcjalne i-tego składnika w fazie parowej określa się równaniem

$$p_i = p_i^{\circ} x_i \gamma_i$$

/17/

gdzie

$p_i^{\circ}$  - prężność pary czystego składnika  
i w danej temperaturze

$p_i$  - prężność parcjalna pary składnika i

$\gamma_i$  - współczynnik aktywności i-tego składnika

Warunek równowagi wyraża się zależnością

$$\phi_i y_i P = p_i^{\circ} x_i \gamma_i$$

/18/

gdzie

$\phi_i$  - współczynnik lotności i-tego składnika

$y_i$  - ułamek molowy składnika i w parze

P - ciśnienie całkowite

Przy ciśnieniu atmosferycznym  $\phi_i = 1$ .

Miarą odchylenia realnych roztworów od idealnych jest różnica energii swobodnych Gibbsa.

Energia swobodna Gibbsa roztworów idealnych wyraża się równaniem

$$G_{ideal} = \sum n_i RT \ln x_i$$

/19/

a nieidealnych

$$G = \sum n_i RT \ln x_i + \sum n_i RT \ln \gamma_i$$

/20/

Nadmiar energii swobodnej Gibbsa przedstawia się różnicą równań /19/ i /20/.

$$G^E = G - G_{ideal} = \sum n_i RT \ln \gamma_i \quad /21/$$

Równanie /21/ przedstawia się ze względów praktycznych najczęściej w zmienionej formie

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i = Q \quad /22/$$

Nadmiar energii swobodnej jest funkcją składu i współczynnika aktywności. Funkcję  $Q$  nazwano funkcją nadmiarową. Szczegółowe informacje i równania przedstawiono w pracach [98, 9]

Zależność funkcyjną współczynnika aktywności można otrzymać dla znanej postaci funkcji  $Q$  przez różniczkowanie zgodne z poniższym wzorem

$$\ln \gamma_i = Q + \left( \frac{\partial Q}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} - \sum_{j=1} x_j \left( \frac{\partial Q}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} \quad /23/$$

Jednym z najbardziej popularnych równań przedstawiających równanie funkcji nadmiarowej jest postać Redlicha-Kistera.

$$Q = x_1 x_2 \sum_i A^{/i/} (x_1 - x_2)^{i-1} \quad /24/$$

Rozwiniętą postać tego równania wyraża się wzorem

$$Q = x_1 x_2 [ A + B (x_1 - x_2) + C (x_1 - x_2)^2 + \dots ] \quad /25/$$

Najczęściej stosowane jest równanie z trzema stałymi  $A, B, C$ . Korzystając z powyższych równań otrzymano równanie na współczynniki aktywności

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [ A-B ( 1-4x_1 ) + C ( 1-8x_1+12x_1^2 ) ]$$

/26/

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [ A-B ( 1-4x_2 ) + C ( 1-8x_2+12x_2^2 ) ]$$

Z danych eksperymentalnych zamieszczonych w pracy [100] obliczono stałe równania Redlicha-Kistera. Zestawienie wyników eksperymentalnych i obliczonych zamieszczono w tabeli /załącznik 5/.

b/ woda-kwas fosforowy

Binarny układ woda-kwas fosforowy jest układem z jednym składnikiem całkowicie nielotnym w badanym zakresie temperatur, tworzy on parę jednoskładnikową. Warunek równowagi dla tego układu przedstawia równanie

$$P = P^0_2 x_2 \gamma_2$$

/27/

Aktywność wody wyznaczono z pomiarów prężności pary nasyconej nad roztworem kwasu fosforowego dla danych zamieszczonych w pracy [94] .

Przy założeniu, że para stosuje się do równania gazu doskonałego z równania

$$\frac{dp}{P} = d \ln p = d \ln a_2$$

/28/

po scałkowaniu

dla  $P$  w granicach od  $P^0_2$  do  $P_2$ ,

dla  $a$  w granicy od 1 do  $a_1$ ,

Otrzymujemy równanie

$$\frac{P_2}{P^0_2} = x_2 \gamma_2$$

/29/

Zależność prężności pary wodnej nad roztworami  $H_3PO_4$  przedstawiono w tabeli 1 /załącznik 6/. Prężność pary czystej wody obliczono wykorzystując równanie Antoine'a dla stałych zamieszczonych w pracy [100] .

$$\log P_2^0 = A - \frac{B}{t+C} \quad /30/$$

Prężność pary wodnej nad roztworami  $H_3PO_4$  jest liniową zależnością od odwrotności temperatury dla stałego stężenia  $H_3PO_4$ .

$$\left( \log P_2 \right)_{x_3} = \frac{m}{273 + t} + b \quad /31/$$

gdzie

m - jest współczynnikiem nachylenia prostej

b - wyraz wolny

Współczynniki m i wyraz wolny b dla równania /31/ oraz wyniki obliczeń współczynników aktywności wody temperatur wrzenia roztworu zamieszczono w tabeli 2 /załącznik 6/.

Dla współczynnika aktywności składnika lotnego założono równanie w postaci szeregu potęgowego.

$$\ln \gamma_2 = \sum \alpha_k x_3^{\lambda_k} \quad /32/$$

W celu przedstawienia zależności funkcyjnej  $\ln \gamma_3 = f(x_3)$  korzysta się z równania Gibbsa-Duhema.

$$x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} + x_3 \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial x_3} = 0 \quad /33/$$

Suma ułamków molowych składników roztworu w cieczy jest równa jedności

$$x_2 + x_3 = 1 \quad /34/$$

Wykorzystując równania /32/, /33/ i /34/ otrzymujemy równanie o pochodnych cząstkowych pierwszego rzędu

$$\frac{\partial \ln \gamma_2 / \gamma_3}{\partial x_3} = \sum_k \alpha_k \lambda_k^{x_3} x_3^{\lambda_k - 2} \quad /35/$$

Całkowanie równania /35/ prowadzi do postaci

$$\ln \gamma_3 = \ln \gamma_2 - \sum_k \frac{\alpha_k \lambda_k}{\lambda_k - 1} x_3^{\lambda_k - 1} - C \quad /36/$$

z warunków brzegowych

$$\begin{aligned} \gamma_3 &\rightarrow 1 && \text{przy} && x_3 &\rightarrow 0 && , && C = 0 \\ \gamma_3 &\rightarrow 1 && \text{przy} && x_3 &\rightarrow 1 && , && C \neq 0 \end{aligned}$$

Ostateczne zależności na współczynnik aktywności kwasu fosforowego dla dwóch warunków brzegowych opisują równania /37/ i /37a/.

$$\ln \gamma_3 = \sum_k \alpha_k x_3^{\lambda_k} - \sum_k \frac{\alpha_k \lambda_k}{\lambda_k - 1} x_3^{\lambda_k - 1} \quad /37/$$

$$\ln \gamma_3 = \sum_k \alpha_k x_3^{\lambda_k} - \sum_k \frac{\alpha_k}{\lambda_k - 1} \left( \lambda_k x_3^{\lambda_k - 1} - 1 \right) \quad /37a/$$

Postać funkcji nadmiarowej otrzymuje się wstawiając powyższe zależności do wzoru / 22 /

$$Q_{23} = \sum_k \alpha_k x_3^{\lambda_k} \left( 1 - \frac{\lambda_k}{\lambda_k - 1} \right) \quad /38/$$

$$Q_{23} = \sum_k \alpha_k x_3^{\lambda_k} - \sum_k \frac{\alpha_k}{\lambda_k - 1} \left( \alpha_k x_3^{\lambda_k} - x_3 \right) \quad /38a/$$

Obliczenia współczynników  $\alpha_k$  i  $\lambda_k$  dla  $k = 1, 2, 3$  wykonano na maszynie cyfrowej Odra serii 1300 wykorzystując zmodyfikowaną metodę Simplex. Za kryterium przyjęto wyrażenie

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum (\gamma_{2i} - \gamma_{2 \text{ teoret } i})^2}}{n}$$

gdzie

$\gamma_{2i}$  - wartość  $i$ -tego współczynnika aktywności wody

$\gamma_{2 \text{ teoret } i}$  - wartość  $i$ -tego obliczonego współczynnika wody

$n$  - liczba pomiarów

Zestawienie wyników zamieszczono w załączniku 6 tabela 3.

Obliczone na podstawie wzoru /38/ wartości współczynnika aktywności kwasu fosforowego są bliskie 0. Rząd wielkości  $\gamma_3$  dla całego zakresu stężeń  $0 < x_3 < 0,51$  / $x_3$  - ułamek molowy/ wynosił  $10^{-6}$ . Dla współczynnika aktywności obliczonego wg wzoru /38a/ dla małych stężeń obserwuje się szybki spadek współczynnika, osiągnięcie minimum i stopniowy wzrost wraz ze wzrostem stężenia

#### c/ metanol - kwas fosforowy

Zbadanie tego układu jest niemożliwe ze względu na dysponowanie tylko roztworami kwasu fosforowego a nie czystym  $H_3PO_4$ . Założono, że układ taki może hipotetycznie istnieć a charakter oddziaływań pomiędzy składnikami jest zbliżony do charakteru oddziaływań woda-kwas fosforowy.

Po uwzględnieniu powyższych założeń współczynnik aktywności składnika lotnego i nielotnego oraz funkcja nadmiarowa jest opisana identycznym równaniem jak w przypadku układu woda-kwas fosforowy, zmienne ulegają jedynie stałe, które proponuje się zastąpić  $\alpha_k$  na  $\beta_k$  i  $\lambda_k$  na  $\xi_k$ .

7.2.4. Podstawowe zależności i definicje w modelu uwzględniającym dysocjację składnika nielotnego

Drugi model obliczeniowy otrzymano przyjmując całkowitą dysocjację składnika nielotnego. W roztworach elektrolitów musi być spełniony warunek elektroobojętności:

$$\nu_- n_- + \nu_+ n_+ = 0 \quad /39/$$

$n_-, n_+$  - liczba jonów ujemnych i dodatnich

$\nu_-, \nu_+$  - wartościowości jonów

Dla rozpuszczalnika stan standardowy zdefiniowano w pkt. 7.2.2. podobnie jak i dla elektrolitu. Różnica pomiędzy poprzednim opisem będzie polegała na posługiwaniu się tzw. "średnią jonową aktywnością", "średnim jonowym współczynnikiem aktywności". Pojęcia te zdefiniowano posługując się pojęciem potencjałów chemicznych indywidualnych jonów. Definicje formalne przedstawiają równania

$$\mu_+ = \left( \frac{\partial G}{\partial n_+} \right)_{n_-, n_+, P, T} \quad /40/$$

$$\mu_- = \left( \frac{\partial G}{\partial n_-} \right)_{n_+, n_-, P, T}$$

Potencjał chemiczny elektrolitu opisuje równanie

$$\begin{aligned} \mu_j &= \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \\ \mu_j^0 &= \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 \end{aligned} \quad /41/$$

Równania definiujące aktywności indywidualnych jonów są postaci

$$\begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^0 + RT \ln a_+ \\ \mu_- &= \mu_-^0 + RT \ln a_- \end{aligned} \quad /42/$$



Połączenie równań /41/ i /42/ pozwala otrzymać związek

$$\mu_j^0 = RT \ln a_j = \nu_+ / \mu_+^0 + RT \ln a_+ + \nu_- / \mu_-^0 + RT \ln a_- \quad /44/$$

Aktywność elektrolitu jako całości zdefiniowano równaniem /15/

Z równań /41/ i /43/ otrzymujemy zależność

$$a_j = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \quad /44/$$

Współczynniki aktywności indywidualnych jonów przedstawiają poniższe równania

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{x_+} \quad ; \quad \gamma_- = \frac{a_-}{x_-} \quad /45/$$

Z dwóch ostatnich równań i uwzględniając zależności  $x_+ = \nu_+ \cdot x$  i  $x_- = \nu_- \cdot x$  otrzymujemy związek

$$a_j = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \cdot x^{\nu} \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \quad /46/$$

gdzie

$\nu = \nu_+ + \nu_-$  i jest to ilość jonów powstająca w toku dysocjacji z jednej cząsteczki elektrolitu.

Średni jonowy współczynnik aktywności zdefiniowano jako

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{x_{\pm}} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad /47/$$

gdzie

$$x_{\pm} = (x_+^{\nu_+} \cdot x_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

Z równań /46/ i /47/ wyprowadzono związek na aktywność elektrolitu jako całości w zależności od średniego jonowego współczynnika aktywności i stężenia elektrolitu

$$\begin{aligned} a_j &= \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \cdot x_j^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu} = \Theta x_j^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu} = (\Theta \cdot x \cdot \gamma_{\pm})^{\nu} \\ &= (x_{\pm} \gamma_{\pm})^{\nu} \end{aligned} \quad /48/$$

gdzie

$$\Theta = \nu_+^+ \nu_-^- , \quad x_{\pm} = \Theta \cdot x$$

Średni jonowy współczynnik aktywności przedstawia równanie

$$\mu_j = \mu_j^{\circ} + RT \ln (x_{\pm} \gamma_{\pm})^{\nu} \quad /49/$$

gdzie

$\mu_j^{\circ}$  - jest potencjałem chemicznym składnika j /elektrolitu/  
w takim stanie, że współczynnik aktywności  $\gamma_{\pm}$  określony równaniem zdąża do 1 gdy  $x_{\pm} \rightarrow 0$

Równanie /50/ można zapisać w postaci

$$\mu_j - \mu_j^{\circ} = \nu RT \ln x_{\pm} + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \quad /50/$$

#### 7.2.4.1. Wyznaczenie korelacji mieszanin dwuskładnikowych przy uwzględnieniu dysocjacji składnika nietotnego

a/ woda - kwas fosforowy

W celu przedstawienia zależności  $\ln \gamma_{\pm} = f(x_3)$  wykorzystano równanie Gibbsa-Duhema

$$\sum x_i d \mu_i = 0 \quad /51/$$

Równanie definiujące ułamki molowe poszczególnych składników mają postać

$$x_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_{3+} + n_{3-}} = \frac{n_2}{n_2 + \nu_+ n_3 + \nu_- n_3} = \frac{n_2}{n_2 + \nu n_3} \quad /52/$$

$$x_3 = \frac{n_3}{n_2 + \nu n_3}$$

Suma ułamków molowych poszczególnych składników powinna wynosić 1 czyli

$$x_2 + x_{3+} + x_{3-} = 1 \quad /53/$$

lub inaczej

$$\begin{aligned} x_2 + x_3 (\nu_+ + \nu_-) &= 1 \\ x_2 + \nu x_3 &= 1 \end{aligned}$$

Korzystając z zmienionej postaci równania Gibbsa-Duhema /51/ możemy napisać dla poszczególnych składników

$$x_2 d \ln \gamma_2 + x_{3+} d \ln \gamma_{3+} + x_{3-} d \ln \gamma_{3-} = 0 \quad /54/$$

Po przekształceniach równanie /54/ zapisano w postaci

$$x_2 d \ln \gamma_2 + \nu_3 x_3 d \ln \gamma_{3\pm} = 0 \quad /55/$$

Z równania tego liczymy granice wyrażenia

$$\lim_{x_3 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} / \frac{\partial \ln \gamma_{3\pm}}{\partial x_3} \right) = \lim_{x_3 \rightarrow 0} \left( - \frac{\nu_3 x_3}{x_2} \right) = 0 \quad /56/$$

Wynika stąd, że muszą być spełnione warunki

$$\lim_{x_3 \rightarrow 0} \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} = 0 ; \quad \lim_{x_3 \rightarrow 0} \frac{\partial \ln \gamma_{3\pm}}{\partial x_3} = -\infty$$

Dla nieelektrolitu zakłada się zależność na współczynnik aktywności podobnie jak w równaniu /32/

$$\ln \gamma_2 = \sum_k \alpha_k x_3^{\lambda_k} \quad /32/$$

Równanie /55/ zapisujemy w postaci

$$x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} + \nu_3 x_3 \frac{\partial \ln \gamma_{3\pm}}{\partial x_3} = 0 \quad /57/$$

Z równań /32/ i /57/ po przekształceniu otrzymano zależność na współczynnik aktywności elektrolitu i w konsekwencji na funkcję nadmiarową, uwzględniając warunek brzegowy

$$\gamma_{3\pm} \rightarrow 1 \quad \text{gdy} \quad x_{3\pm} \rightarrow 0$$

a stąd

$$\gamma_{3\pm} \rightarrow 1 \quad \text{gdy} \quad x_3 \rightarrow 0 \quad \text{gdyż} \quad x_{3\pm} = \theta x_3 \quad \text{a} \quad \theta \gg 1$$

$$\ln \gamma_{3\pm} = \sum_k \alpha_k x_3^{\lambda_k} - \frac{1}{\nu_3} \sum_k \frac{\alpha_k \lambda_k}{\lambda_k - 1} x_3^{\lambda_k - 1} \quad /58/$$

$$Q_{23} = \sum_k \alpha_k x_3^{\lambda_k} \left( 1 - \frac{\lambda_k}{\lambda_k - 1} \right) \quad /59/$$

Obliczeń współczynników  $\alpha_k$  i  $\lambda_k$  dla  $k = 1, 2, 3$  dokonano analogicznie jak w przypadku modelu nie uwzględniającego dysocjacji pkt. 7.2.3. Zestawienie wyników eksperymentalnych i obliczonych przedstawiono w załączniku 7.

b/ metanol - woda

Układ ten opisano w pkt. 7.2.3.2

c/ metanol - kwas fosforowy

Układ ten omówiono w pkt. 7.2.3.c oraz od strony teorii elektrolitów w pkt. 7.2.4.

Zgodnie z założeniami równanie funkcji  $Q$  będzie identyczne jak /59/. Zmianie ulegną jedynie oznaczenia stałych  $\alpha_k$  i  $\lambda_k$  na  $\beta_k$  i  $\xi_k$ .

### 7.2.5. Określenie korelacji układu trójskładnikowego

Zależności na współczynniki aktywności odpowiednich składników układu otrzymuje się przez przeprowadzenie różniczkowania funkcji nadmiarowej  $Q$  zgodnie ze wzorem / 23 /.

Nadmiarowy potencjał termodynamiczny mieszaniny trójskładnikowej przedstawia się wzorem

$$Q_{ijk} = \sum_{i=1} \sum_{j>1} Q_{ij} + Q'_{ijk} = Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} + Q'_{123} \quad /60/$$

Funkcje  $Q_{ij}$  reprezentują mieszaniny dwuskładnikowe i oddziaływania dwucząsteczkowe składników  $i$  i  $j$  są one wyznaczone dla układów dwucząsteczkowych. Człon  $Q'_{ijk}$  w równaniu /60/ wyraża zmianę potencjału termodynamicznego związaną z oddziaływaniem trójcząsteczkowym  $ijk$ . Zwykle zaniedbuje się ten człon i funkcję nadmiarową przedstawia się jako funkcję oddziaływań dwuskładnikowych.

$$Q_{123} = Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} \quad /61/$$

Po podstawieniu odpowiednich zależności na funkcje nadmiarowe  $Q_{ij}$  do równania /61/ i zróżniczkowaniu zgodnie ze wzorem /23/ otrzymano wyrażenie na współczynniki aktywności składników w mieszaninie trójskładnikowej.

Jak wykazano w poprzednim punkcie równanie funkcji nadmiarowej dla obu modeli, dla układów binarnych są analogiczne. Dlatego też wyrażenia na współczynniki aktywności dla układu trójskładnikowego będą identyczne. Przedstawiają je następujące równania:

$$\ln \delta_1 = x_2^2 [A - B(1 - 4x_1) + C(1 - 8x_1 + 12x_1^2)] + \sum_k \alpha_k x_3^{\lambda_k} + \sum_k \beta_k x_3^{\xi_k} \quad /62/$$

$$\ln \delta_2 = x_1^2 [A + B(1 - 4x_2) + C(1 - 8x_2 + 12x_2^2)] + \sum_k \alpha_k x_3^{\lambda_k} + \sum_k \beta_k x_3^{\xi_k} \quad /63/$$

$$\ln \delta_3 = -x_1 x_2 [A + 2B(x_1 - x_2) + 3C(x_1 - x_2)^2] + \sum_k \alpha_k x_3^{\lambda_k} - \sum_k \frac{\alpha_k \lambda_k}{\lambda_k - 1} x_3^{\lambda_k - 1} + \sum_k \beta_k x_3^{\xi_k} - \sum_k \frac{\beta_k \xi_k}{\xi_k - 1} x_3^{\xi_k - 1} \quad /64/$$

Przyjęcie warunków brzegowych  $\delta_3 \rightarrow 1$  gdy  $x_3 \rightarrow 1$  zmienia jedynie równanie na współczynnik aktywności składnika nieletniego

$$\ln \delta_3 = x_1 x_2 [A + 2B(x_1 - x_2) + 3C(x_1 - x_2)^2] + \sum_k \alpha_k x_3^{\lambda_k} - \sum_k \frac{\alpha_k}{\lambda_k - 1} (\lambda_k x_3^{\lambda_k - 1} - 1) + \sum_k \beta_k x_3^{\xi_k} - \sum_k \frac{\beta_k}{\xi_k - 1} (\xi_k x_3^{\xi_k - 1} - 1) \quad /65/$$

### Cześć obliczeniowa i eksperymentalna

Wykonano 82 pomiary temperatur wrzenia roztworów  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$  w ebuliometrze Świętosławskiego w warunkach izobarycznych.

Składy roztworów sporządzono syntetycznie z odczynników

$\text{CH}_3\text{OH}$  - klasy cz.d.a.

$\text{H}_2\text{O}$  - destylowana

$\text{H}_3\text{PO}_4$  - 85% roztwór  $\text{H}_3\text{PO}_4$  cz.d.a.

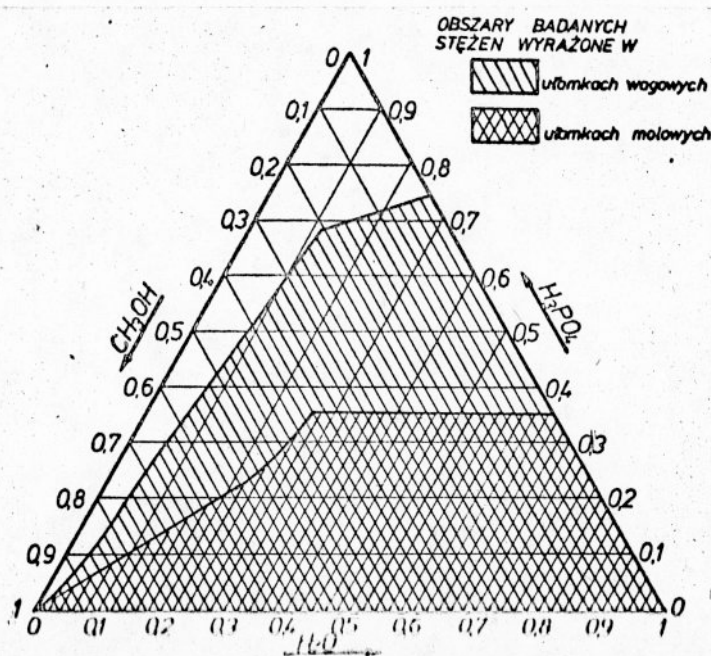
Obszary stężeń wykonanych oznaczeń przedstawiono na rys.11.

Dla obu modeli wykonano obliczenia składów równowagowych.

Schemat postępowania przedstawiono w pracy [101] .

Zestawienie wyników eksperymentów zamieszczono w załączniku 8.

Weryfikację modelu przeprowadzono w zmodyfikowanym aparacie Othmera. Aparat ten ze względu na swoje cechy konstrukcyjne nawet po długim czasie pracy wykazywał kondensację par na ściankach. Z tego też względu nie jest on przydatny jako urządzenie sprawdzające. Dla roztworu testującego metanol-woda wykazywał odchylenia składu pary od danych równowagowych [100] do 20%. Z powyższych względów zrezygnowano z tego aparatu jako urządzenia weryfikującego dane równowagowe. Weryfikację przeprowadzono dla kilku punktów pomiarowych w ebuliometrze Świętosławskiego skonstruowanego tak, aby można było pobierać próbki obu faz. Dla mieszaniny testującej metanol-woda odchylenia składu pary od danych równowagowych [100] wyniosły 2% . Z powyższego oszacowanie błędu badanego układu trójskładnikowego wynosi ok.2%. Czynniki wpływającymi na błąd pomiaru są: niedokładność naważki składników, błąd odczytu temperatury, niedokładność wysuszenia aparatu itp.



Rys.11. Obszary badanych stężeń fazy ciekłej

### 7.3. Aparatura stosowana w badaniach destylacji modelowej

Destylację roztworu rozpuszczalnikowego kwasu fosforowego jak i destylację roztworu wodno-metanolowego prowadzono w aparaturze przystosowanej do pracy ciągłej w warunkach ciśnienia normalnego jak i obniżonego.

Zestaw aparaturowy przystosowany do rozdzielania układu  $H_3PO_4 - H_2O - CH_3OH$  /załącznik 9, rys.1/ składał się z kolumny szklanej z ogrzewanym płaszczem zabezpieczającym straty ciepła kolumny, wyparki, głowicy, chłodnicy i odbieralników produktu. Wysokość kolumny wynosiła 500 mm a średnica 25 mm. Temperaturę płaszcza kolumny regulowano regulatorem typu RE2 z wykorzystaniem czujników termooporowych Pt 100. Wypełnienie kolumny stanowiły zwijki Fenskego. Zastosowano wyparkę cyrkulacyjną przystosowaną do ciągłego odbioru cieczy wyczerpanej poprzez zamknięcie hydrauliczne do odbieralnika. Surowiec do kolumny dozowano z butli "Mariotte'a" przez rotametr do podgrzewacza a następnie do kolumny destylacyjnej. Takie rozwiązanie dozowania surowca zapewniało równomierny i kontrolowany przepływ cieczy w jednostce czasu, co z kolei wpływało na stabilność pracy kolumny. Odbierany destylat wodno-metanolowy zbierano w zbiorniku a następnie rozdzielano we współdziałającym układzie destylacyjnym - kolumnie rektyfikacyjnej /regeneracyjnej/. Kolumna odpędowa pracowała bez orosienia szczytowego.

Kolumna regeneracyjna /załącznik 9, rys.2/ składała się z segmentów szklanych o wysokości 1000 mm każdy i średnicy 25 mm z ogrzewanymi płaszczami. Układ dozowania i regulacji temperatury płaszczy był identyczny jak w kolumnie odpędowej.



Destylat odbierano do odbieralnika korzystając z głowicy z automatyczną regulacją stosunku orosienia. Sterowanie głowicą prowadzono wykorzystując urządzenie elektroniczne zbudowane z układów hybrydowych.

### 7.3.1 Metodyka badań destylacji odpędowej

Cykl eksperymentów prowadzono w sposób ciągły w modelowej kolumnie destylacyjnej pod normalnym ciśnieniem. Celem pracy było przeprowadzenie rozdziaku kwasu fosforowego i rozpuszczalnika organicznego oraz określenie technologicznych możliwości otrzymania kwasu fosforowego ok. 54%  $P_2O_5$ .

Sprawdzono rozdział roztworu rozpuszczalnikowego o dwóch różnych składach /roztwór X i Y/, otrzymując jako ciecz wyparną kwas fosforowy zatężony.

Surowiec doprowadzano na szczyt kolumny w stanie wrzenia. Kolumna składała się tylko z części odpędzającej a powstająca faza parowa w całości po skropleniu w chłodnicy odbierana jest jako destylat.

Po ustaleniu się warunków pracy kolumny /temperatury i natężenia przepływu strumieni/ stężenia  $F^-$  i  $SO_4^{=}$  w wyparce/ zmieniano obciążenia i intensywność ogrzewania wyparki w celu otrzymania kwasów o różnym poziomie zawartości  $P_2O_5$ . Sprawdzano rozdział fluoru w zależności od temperatury w wyparce pomiędzy destylat i ciecz wyczerpaną /dla roztworu "Y"/ oraz dla sporządzonych roztworów z kwasu otrzymanego z fosforytu Floryda BPL 68.

W początkowej fazie procesu sprawdzono czas przebywania i pełnej wymiany zawartości wyparki kolumny laboratoryjnej. W trakcie trwania procesu mierzono objętość i masę odbieranego destylatu oraz cieczy wyczerpanej, a także pobierano próbki destylatu i cieczy wyczerpanej do analizy w celu określenia stężeń poszczególnych jonów.

W trakcie pracy kolumny rejestrowano:

- obciążenie surowcem,
- temperaturę głowicy kolumny,
- temperaturę wyparki,
- temperaturę ściany kolumny,
- masowe i objętościowe natężenie odbieranego destylatu i cieczy wyczerpanej.

Odbierany destylat z roztworów X i Y połączono i wykorzystano jako surowiec do sprawdzenia regeneracji metanolu przez rozdzielenie go w kolumnie rektyfikacyjnej.

### 7.3.2. Czas przebywania i pełnej wymiany zawartości wyparki

W pierwszej fazie procesu trwającej 17 godzin zanalizowano czas przebywania i pełnej wymiany substancji wzorcowej w wyparce laboratoryjnej kolumny modelowej. W początkowej fazie procesu destylacji w wyparce znajdował się roztwór kwasu fosforowego cz.d.a. o stężeniu 54%  $P_2O_5$ . Po ustaleniu się warunków pracy kolumny doprowadzono na szczyt surowiec będący roztworem metalowym kwasu fosforowego "Y". Ze względu na nietożsamość kwasu fosforowego i analizowanych w nim i przyjętych jako substancje wzorcowe jonów  $NH_4^+$  i  $SO_4^{=}$ , dokonano opisu matematycznego szybkości ustalania się stężenia substancji wzorcowych w czasie przy następujących założeniach:

- do wyparki dopływa roztwór kwasu fosforowego z natężeniem przepływu  $q$  / $cm^3/h$ /
- stężenie substancji wzorcowej wpływającej do wyparki wynosi  $c_0$  /%/
- objętość wyparki jest stała i wynosi  $v$  / $cm^3$ /
- zawartość wyparki ulega idealnemu wymieszaniu /zapewnia to cyrkulacyjna konstrukcja wyparki/.

Zmianę stężenia substancji wzorcowej można zapisać równaniem liniowym niejednorodnym pierwszego rzędu:

$$v \frac{dc(t)}{dt} + q c(t) = q c_0 \quad /66/$$

Rozwiązanie tego równania dokonuje się najpierw przez rozwiązanie równania jednorodnego i uzmiennieniem stałej.

Podstawienie warunku początkowego:

$$c = 0 \quad \text{dla} \quad t = 0$$

pozwała otrzymać rozwiązanie równania, które posiada postać:

$$c = c_0 \left( 1 - e^{-(q/v)t} \right) \quad /67/$$

Równanie to można sprowadzić do innej postaci uwzględniając zależność na średni czas przebywania

$$\frac{v}{q} = \tau$$

Równanie /67/ można zapisać

$$\frac{c}{c_0} = \left( 1 - e^{-t/\tau} \right) = 1 - e^{-\theta} \quad /68/$$

Stężenia jonów  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{SO}_4^{=}$  w próbkach na wylocie z wyparki przedstawiono w tabeli 8 oraz na wykresie 14. Przyjęto, że poziom analizowanych jonów dążył w wyparce do wartości dla  $\text{N} \rightarrow 1,6\%$  a  $\text{SO}_4^{=} \rightarrow 3,2\%$ , wartości te przyjęto jako wartości  $c_0$ .

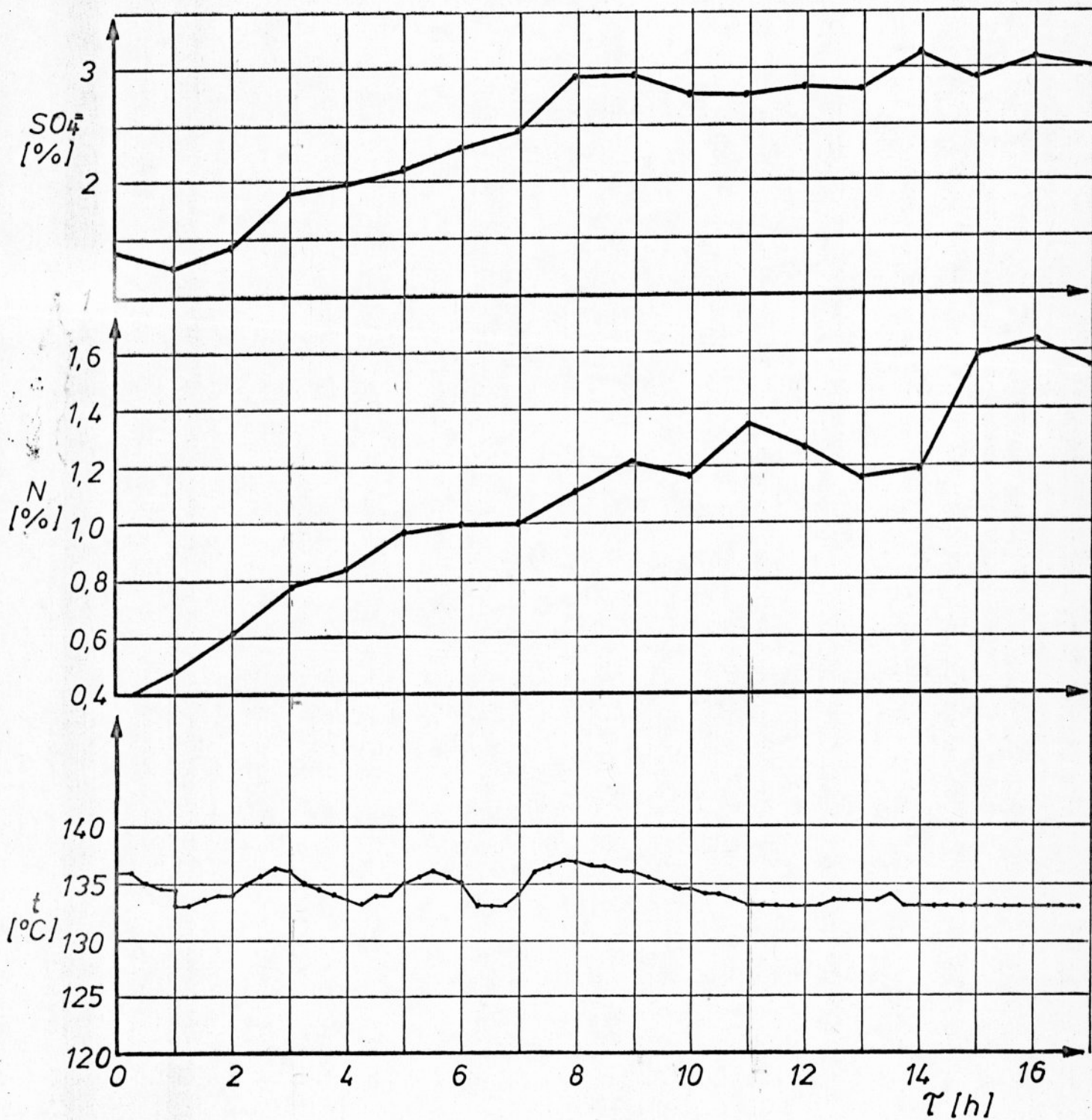
Średni czas przebywania obliczono z masy i objętości odbieranej cieczy wyparnej. Objętość robocza wyparki wynosiła  $367 \text{ cm}^3$ , objętościowe natężenie dopływu roztworu do wyparki  $q=73,4 \text{ cm}^3/\text{h}$ . Wykres 15 przedstawia zależność teoretyczną opisaną równaniem /68/, a oznaczone punkty stosunek  $c_1/c_0$  dla azotu i siarczanów obserwowanych na wylocie wyparki.

Analiza czasu przebywania pozwoliła na: obserwację zmian stężenia analizowanych jonów w cieczy wyczerpanej i destylacie aż do osiągnięcia stanu ustalonego /nie następują zmiany stężenia analizowanych jonów w destylacie i cieczy wyczerpanej oraz zmiany temperatury, zdjęcie charakterystyki w stanie ustalonym i kolejną zmianę parametrów procesu w celu zdjęcia następnej charakterystyki.

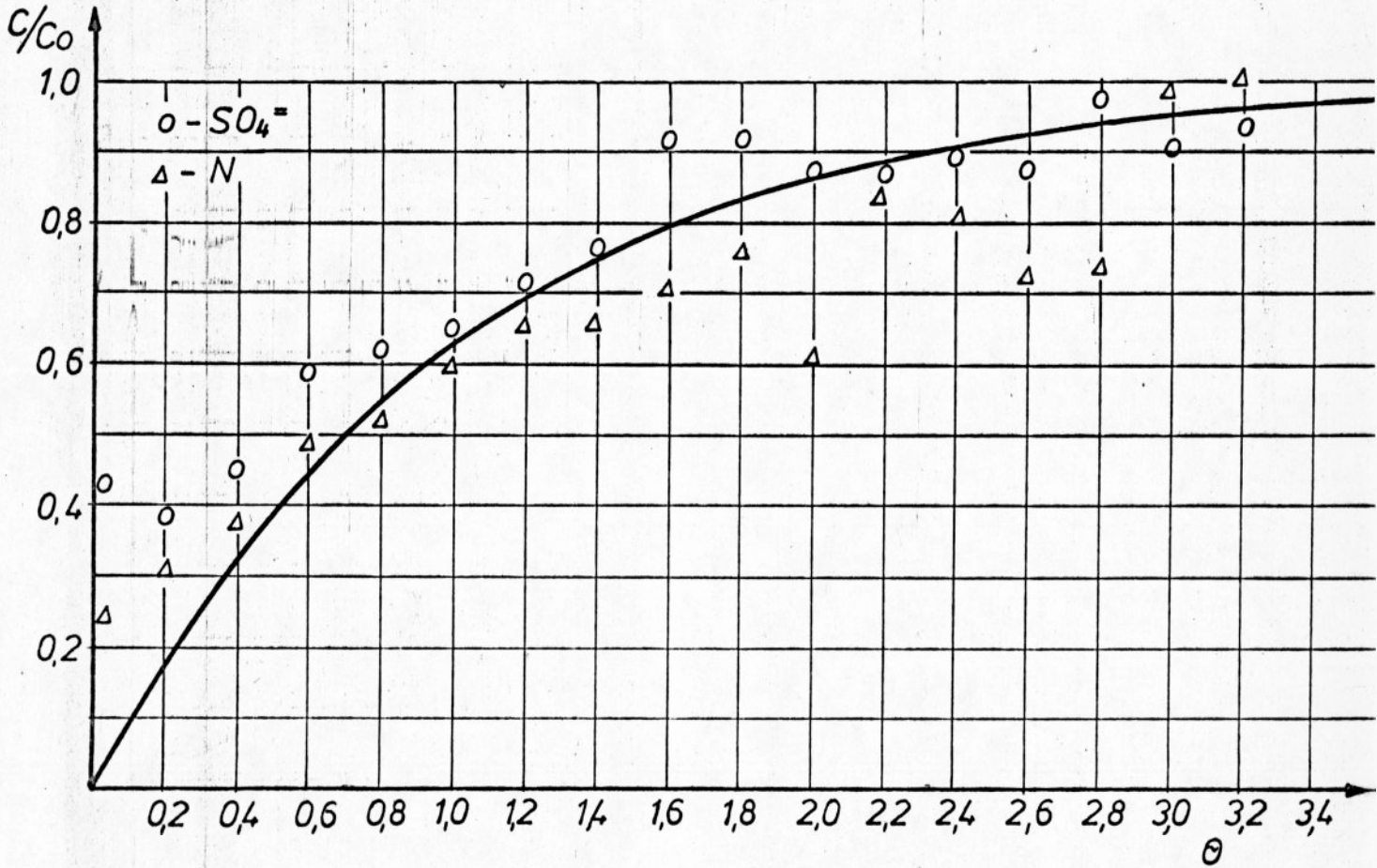
T a b e l a 8

Stężenie substancji wzorcowych na wylocie wyparki

t [h]	$\theta$	$(c/c_0)$ teoret.	$c_N$ [%]	$c_N/c_0$	$c_{SO_4}$ [%]	$c_{SO_4} = /$
0	0	0	0,38	0,2375	1,4	0,4375
1	0,2	0,1813	0,48	0,3	1,25	0,391
2	0,4	0,3297	0,62	0,3875	1,43	0,453
3	0,6	0,4512	0,79	0,4875	1,82	0,594
4	0,8	0,5507	0,84	0,525	1,99	0,625
5	1,0	0,6321	0,97	0,606	2,12	0,656
6	1,2	0,6988	1,00	0,625	2,29	0,72
7	1,4	0,7534	1,00	0,625	2,46	0,7656
8	1,6	0,7981	1,12	0,70	2,94	0,922
9	1,8	0,8347	1,22	0,7625	2,97	0,922
10	2,0	0,8647	1,17	0,6125	2,78	0,866
11	2,2	0,8892	1,36	0,850	2,77	0,866
12	2,4	0,9093	1,27	0,800	2,85	0,891
13	2,6	0,9257	1,16	0,725	2,83	0,875
14	2,8	0,9392	1,19	0,7375	3,13	0,969
15	3,0	0,9502	1,59	0,9875	2,89	0,906
16	3,2	0,9592	1,64	1,025	3,10	0,969
17	3,4	0,9666	1,54	0,99	3,02	0,9375



Rys.12. Stężenie jonu  $SO_4^{2-}$  i azotu na wylocie wyparki oraz temperatura rejestrowana w wyparce



Rys.13. Teoretyczne i rzeczywiste wartości czasów przebywania substancji wzorcowej



### 7.3.3. Omówienie wyników destylacji odpędowej

#### Rozdział fluoru

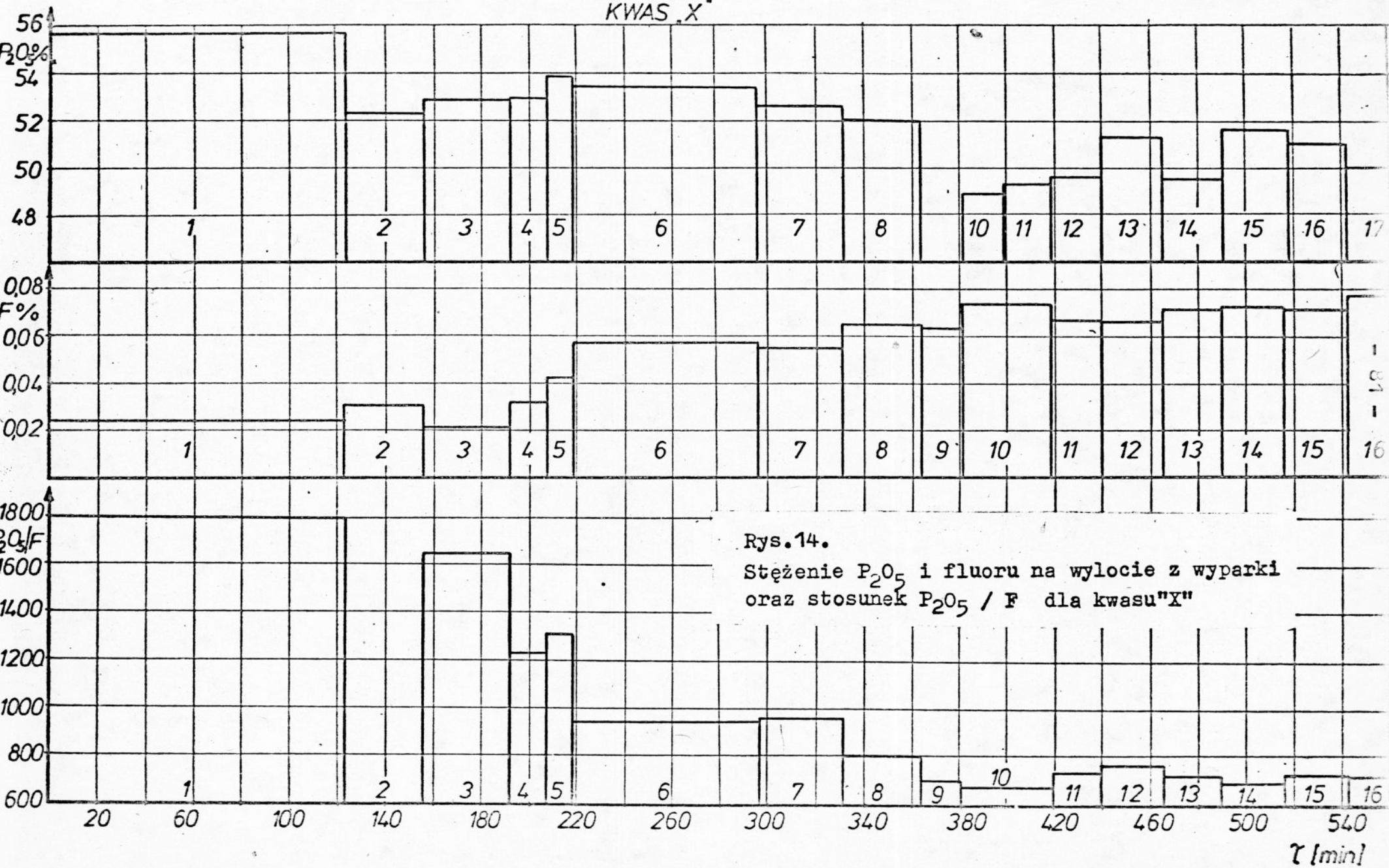
Jednym z najbardziej niepożądanych zanieczyszczeń w roztworze ekstrakcyjnego kwasu fosforowego stosowanego do produkcji fosforanów paszowych jest fluor. Zateżanie kwasu produkcyjnego powoduje wydzielenie do fazy gazowej związków fluoru [ 2 ] . W stosowanych w przemyśle urządzeniach zateżających stopień wydzielenia fluoru do fazy gazowej wynosi ok.80%. Przy czym fluor wydziela się głównie jako  $\text{SiF}_4$  i w mniejszym stopniu w postaci HF. Hydroliza  $\text{SiF}_4$  powoduje wydzielenie się  $\text{SiO}_2$  utrudniając tym samym pracę wyparki zateżającej. Agresywne działanie HF na tworzywa konstrukcyjne aparatów jest powszechnie znane.

Ze względu na występowanie w roztworze rozpuszczalnikowym kwasu fosforowego otrzymanym po wysoleniu zanieczyszczeń, pewnej ilości fluoru oraz na możliwość tworzenia się jego lotnych związków podczas destylacji, celowym wydawało się zanalizowanie emisji i rozdziału fluoru między destylat a ciecz wyczerpaną. Zachodzący proces odfluorowania podczas destylacji jest korzystny ze względu na dalszą przeróbkę cieczy wyczerpanej w której wskazane jest aby zawartość fluoru była minimalna.

W modelowej destylacji odpędowej prowadzono obserwacje rozdziału fluoru dla roztworu rozpuszczalnikowego kwasu "X" i "Y".

Dla kwasu "X" w wyparce utrzymywano temperaturę  $\sim 133,5^\circ\text{C}$  co pozwoliło na osiągnięcie produktu o stężeniu wyjściowym 51,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Jako surowiec podawano roztwór o stężeniu 12,26%  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 0,024% F /stosunek  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{F} \cong 511/$ .

KWAS „X”



Rys.14.

Stężenie  $P_2O_5$  i fluoru na wylocie z wyparki oraz stosunek  $P_2O_5 / F$  dla kwasu "X"

Przez rozdestylowanie tego roztworu otrzymano w stosowanej aparaturze roztwór kwasu fosforowego o stosunku  $P_2O_5/F \cong 730$ . Stężenie fluoru w cieczy wyczerpanej ustaliło się na poziomie 0,07%. Oznacza to, że w warunkach prowadzenia procesu przeszło około 40% początkowej zawartości fluoru w surowcu do destylatu. Analizę rozdziału fluoru dla kwasu "X" wykonano na podstawie analiz surowca i cieczy wyczerpanej. Rysunek 14 przedstawia stężenie  $P_2O_5$  i fluoru na wylocie wyparki w analizowanych próbkach podczas prowadzenia procesu oraz stosunek  $P_2O_5/F$ . Początkowa niska zawartość fluoru związana jest z wymianą pierwotnej zawartości wyparki.

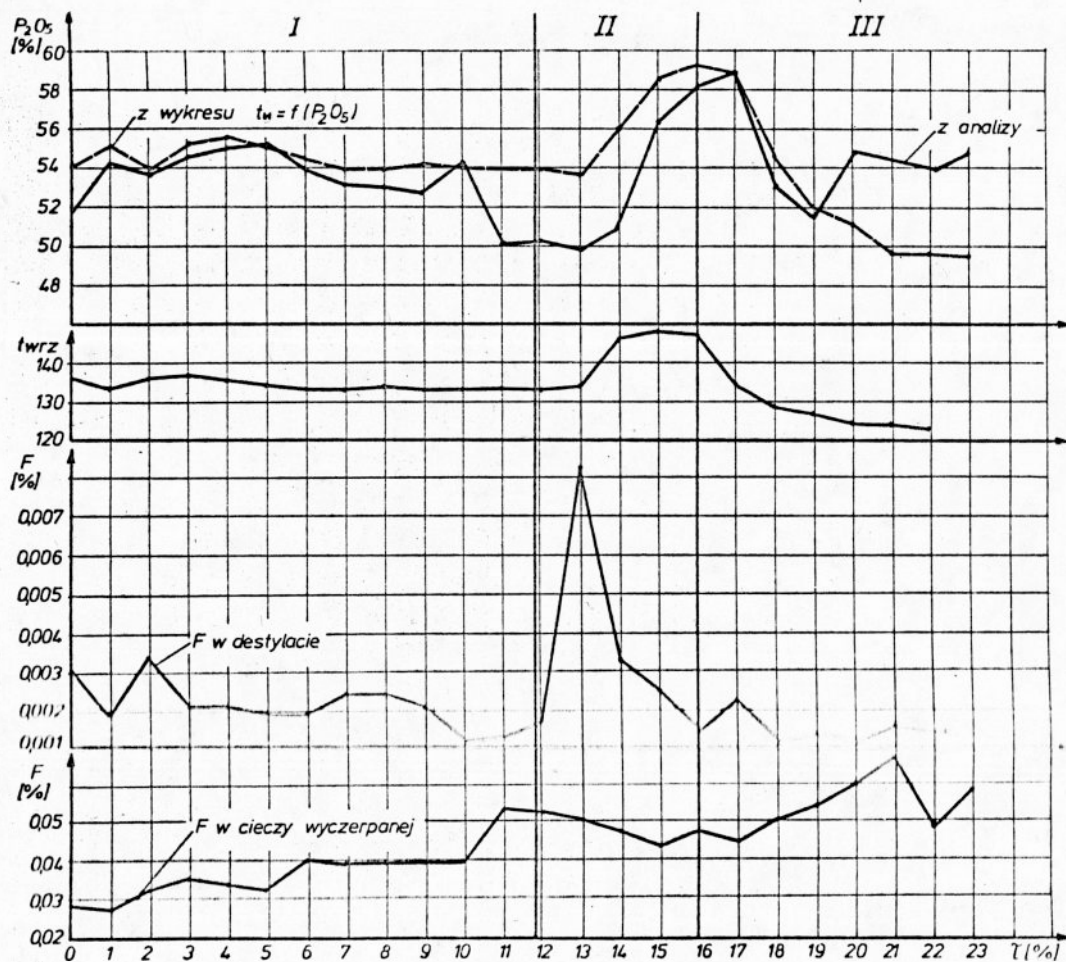
Doświadczenia przeprowadzone na roztworze "Y" miały na celu dynamiczną obserwację rozdziału fluoru przy zmieniających się warunkach temperaturowych wyparki. Zdjęte charakterystyki przeprowadzonych obserwacji przedstawiono na rys.15. Stężenie wyjściowe surowca wynosiło 17,9%  $P_2O_5$  i 0,017 % F /stosunek  $P_2O_5/F = \cong 1053/$ .

Zmiana parametrów związana z otrzymaniem cieczy wyczerpanej o podwyższonej zawartości  $P_2O_5$  /około 60%  $P_2O_5/$  spowodowała wzrost stężenia fluoru w destylacie. Obserwowany skok w 13 punkcie pomiarowym jest wynikiem odbioru destylatu o zwiększonym stężeniu wody w celu otrzymania żądanego stężenia  $P_2O_5$  w wyparce

W obszarze II /rys.15/ wraz ze wzrostem temperatury w wyparce obserwuje się powolny spadek stężenia fluoru w cieczy wyczerpanej. Związane jest to ze zwiększoną emisją fluoru z roztworu znajdującego się w wyparce.

Po trzygodzinnym utrzymywaniu temperatury ok.  $148^{\circ}C$  w wyparce, obniżano systematycznie temperaturę do  $125^{\circ}C$

/obszar III/. Obserwując malejące stężenie fluoru w destylacie i wzrastające w cieczy wyczerpanej.



Rys.15. Stężenie  $P_2O_5$  i fluoru na wylocie z wyparki oraz w destylacie w zależności od temperatury wyparki

Z roztworu porozkładowego otrzymanego z fosforytu Floryda 68 BPL wytrącono zanieczyszczenia nieorganiczne metanolem stosując trzy różne stosunki wagowe rozpuszczalnika do surowego roztworu. Roztwory te poddano destylacji odpędowej w celu zanalizowania rozdziału fluoru pomiędzy destylat i ciecz wyczerpaną. Ze względu na duże przesycenia występujące w roztworze rozpuszczalnikowym podczas przebiegu destylacji na wypełnieniu kolumny wydzielaly się sole nieorganiczne. Powodowało to zarastanie wypełnienia i utrudniało prowadzenie procesu. Bilans fluoru przeprowadzony na podstawie analizy destylatu i cieczy wyczerpanej wykazywał znaczne rozbieżności. Pozwala to wnioskować, że część fluoru wprowadzana do kolumny z roztworem rozpuszczalnikowym wytrącała się w postaci fluorokrzemianów oraz reagowała ze szklanym wypełnieniem i elementami kolumny. Przyjmując za miarodajne stężenie fluoru z cieczy wyczerpanej stopień przejścia fluoru do destylatu przedstawia poniższe zestawienie

T a b e l a 9

Stopień przejścia fluoru do destylatu ( $\eta_F$ )

Roztwór	$\frac{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ g/g	$\text{P}_2\text{O}_5$ %	F w roztw. %	$\eta_F$ %
podstawowy	-	35,37	1,48	-
H <sub>I</sub>	1,0	17,607	0,0965	67,4
H <sub>II</sub>	1,5	14,625	0,069	58,7
H <sub>III</sub>	2,0	9,611	0,04	32,4

Próbki kondensatów oparów pobranych nad wyparką dla dwóch destylowanych roztworów wykazały obecność fluoru w kondensacie. Nad cieczą wyparną, której stężenie wynosiło około 54%  $P_2O_5$  i 0,105% F w temperaturze wrzenia 138-140°C w skroplonych oparach stężenie fluoru wynosiło 0,0014-0,0015% F. Natomiast dla cieczy wyparnej o stężeniu około 47%  $P_2O_5$  i 0,152% F w temperaturze wrzenia 124-125°C stężenie fluoru w zebranych kondensacie wynosiło 0,00054% F.

Analiza roztworów otrzymanych jako ciecz wyparna dla destylowanych roztworów rozpuszczalnikowych wykazała następujące wartości stężeń, których zestawienie przedstawiono w tabeli 10. Analizę metali ciężkich wykonano w urządzeniu do absorbcji atomowej Perkin-Elmer 403.

T a b e l a 10

Stężenia jonów w otrzymanych kwasach

Roz- twór	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	N %	F <sup>-</sup> %	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	V .10 <sup>-2</sup> %	Cr <sup>-3</sup> .10 <sup>-3</sup> %	Zn .10 <sup>-3</sup> %	Cd .10 <sup>-4</sup> %	Pb .10 <sup>-3</sup> %	Hg ppm
X	54	1,7	0,055	2,35	0,14	0,02	-	-	-	-	-	-
Y	54	1,6	0,039	3,2	0,035	0,03	-	-	-	-	-	-
XY <sup>x</sup>	54	-	-	-	-	-	2,44	11,6	5,06	20,3	0,95	1,27
H <sub>I</sub>	54	-	0,092	-	-	-	2,54	8,64	4,47	12,4	1,04	0,845
H <sub>II</sub>	54	-	0,105	-	-	-	1,56	6,13	6,0	7,55	1,03	0,875
H <sub>III</sub>	47	-	0,152	-	-	-	1,27	4,75	6,27	6,58	1,01	6,05

<sup>x</sup> zmieszane roztwory X i Y

#### 7.4. Opis modelu rektyfikacji roztworu wodno-rozpuszczalnikowego

Zestaw destylacyjny składa się z kolumny, wyparki i skraplacza zupełnego. Nosi on nazwę w literaturze zestawu pełnego. Modele opisujące rektyfikację wielo- i dwuskładnikową przyjmują szereg uproszczeń lub zażeń dotyczących m.in. równomolowości przepływu faz wzdłuż kolumny, pracy w warunkach adiabatycznych, masy zatrzymanej cieczy, zależności funkcyjnej składu i entalpii faz od temperatury i ciśnienia, sprawności półek.

Ze względu na bardziej popularne i powszechniej stosowane kolumny półkowe w rozdziale tym przedstawiono tylko opis tego typu aparatów.

Matematyczny model procesu destylacji przedstawia sobą układ równań opisujących bilans strumieni, bilans składnika i bilans cieplny. Wprowadzenie maszyn cyfrowych do obliczeń destylacji spowodowało rozwój technik obliczeniowych. Szersze omówienie tych problemów przedstawiono w pracach [ 99, 102-106 ] .

Celem obliczeń destylacji jest określenie wartości stężeń składników na poszczególnych półkach, natężenia przepływu faz i profilu temperatury wzdłuż kolumny.

Do numerycznego obliczania rozdziału roztworom wodno-rozpuszczalnikowego wykorzystano metodę szczegółowo opisaną w pracy [105]

Ogólny opis metody przedstawia się następująco: początkowo zakłada się stałość natężeń przepływu strumieni oraz wartości temperatur na poszczególnych półkach, które zwykle są określane z dużym przybliżeniem. Obliczenia prowadzone są w sposób



iteracyjny, aż do osiągnięcia określonej dokładności.

Wartości temperatur określa się z wartości składów strumieni a temperatury stanowią dane wyjściowe do obliczania stężeń w następnym przybliżeniu.

Obliczenia prowadzi się aż do spełnienia warunku

$$\sum_i x_i = 1 \pm \Delta \quad \text{gdzie } \Delta - \text{ założona dokładność}$$

Natężenia przepływu faz po rezygnacji z założenia równomolowości oblicza się z równań bilansu entalpowego.

Model obliczeniowy przedstawiony w pracy [105] jest na tyle uniwersalny, że uwzględnia możliwości:

- doprowadzenia surowca /w postaci cieczy, pary lub mieszaniny dwufazowej/ na każdą półkę,
- ciągłego odbioru cieczy i pary z każdej półki,
- odbioru destylatu w postaci cieczy, pary lub mieszaniny dwufazowej,
- doprowadzenia lub odprowadzenia na każdym stopniu energii cieplnej
- wymiana masy na każdej półce odbywa się z pewną zadaną sprawnością,
- nierównomolowego przepływu fazy ciekłej i parowej.

#### 7.4.1. Metodyka badań rektyfikacji roztworu wodno-metanolowego

Założeniem doświadczeń było sprawdzenie węzła regeneracji metanolu. Surowiec podawany na kolumnę rektyfikacyjną otrzymano z oddestylowania wody i metanolu na kolumnie odpędowej z roztworu rozpuszczalnikowego kwasu fosforowego /roztwory X i Y/. Surowiec ten posiada w swoim składzie fluor /0,0028%/ oraz  $P_2O_5$  /0,00069%/. Nie stwierdzono natomiast występowania w nim azotu.

Sprawdzono rozdział fluoru i stopień jego przejścia do cieczy wyczerpanej i destylatu.

Rektyfikację prowadzono w sposób ciągły na kolumnie z wypełnieniem /załącznik 9 - zdjęcie 2/. W czasie pracy kolumny rejestrowano temperaturę w następujących miejscach:

- głowica kolumny
- wyparka
- w miejscu dozowania surowca do kolumny.

Dodatkowo rejestrowano temperaturę ścian kolumny w dwóch punktach w części wzmacniającej i odpędowej.

Po uruchomieniu kolumny i ustaleniu się parametrów jej pracy odbierano destylat i ciecz wyczerpaną. Podczas trwania pracy zmieniano ogrzewanie wyparki w celu: odpędzenia części metanolu z cieczy wyczerpanej i otrzymania prawie czystej wody. Warunki pracy kolumny dobrano tak, aby pracowała poniżej punktu zachłystywania /zalewania/. W początkowym okresie pracy obserwowano zalewanie dolnej odpędzającej części kolumny,

związane to było z niewłaściwym doborem stosunku orosienia. Objętość i masę destylatu oraz cieczy wyczerpanej rejestrowano w czasie i analizowano składy na zawartość azotu i  $P_2O_5$ .

Metody obliczeń destylacji dwuskładnikowej i wieloskładnikowej dla kolumn półkowych posiadają bardzo bogate opracowanie literaturowe zagraniczne i krajowe [99, 102-106] wraz z gotowymi programami obliczeniowymi. W związku z tym, że w realizacji przemysłowej bądź półtechnicznej będzie istniała konieczność regeneracji metanolu, niezależnie od wybranego wariantu technologicznego na kolumnie półkowej bądź wypełnionej, celowym okazało się przeprowadzenie obliczeń rektyfikacji.

Obliczenia dla składu surowca przebadanego w trakcie prowadzenia eksperymentu oraz dla składu wynikającego z założeń projektu procesowego [91] przeprowadzono z wykorzystaniem programu obliczeniowego "Kolumna" [105] /załącznik 12/. Program "Kolumna" wykorzystywany jest do obliczeń dwu i wieloskładnikowej rektyfikacji w kolumnach półkowych.

Równocześnie przedstawiono obliczenia dla laboratoryjnej kolumny z wypełnieniem używanej w doświadczeniach /załącznik 11/.

#### 7.4.2. Omówienie wyników doświadczeń

Po ustaleniu warunków pracy, kolumna pracowała bez zakłóceń. Używana w doświadczeniu kolumna posiadała dużą sprawność co pozwoliło praktycznie na całkowitą regenerację metanolu, jego zawartość w cieczy wyczerpanej po ustaleniu się warunków pracy była znikoma.

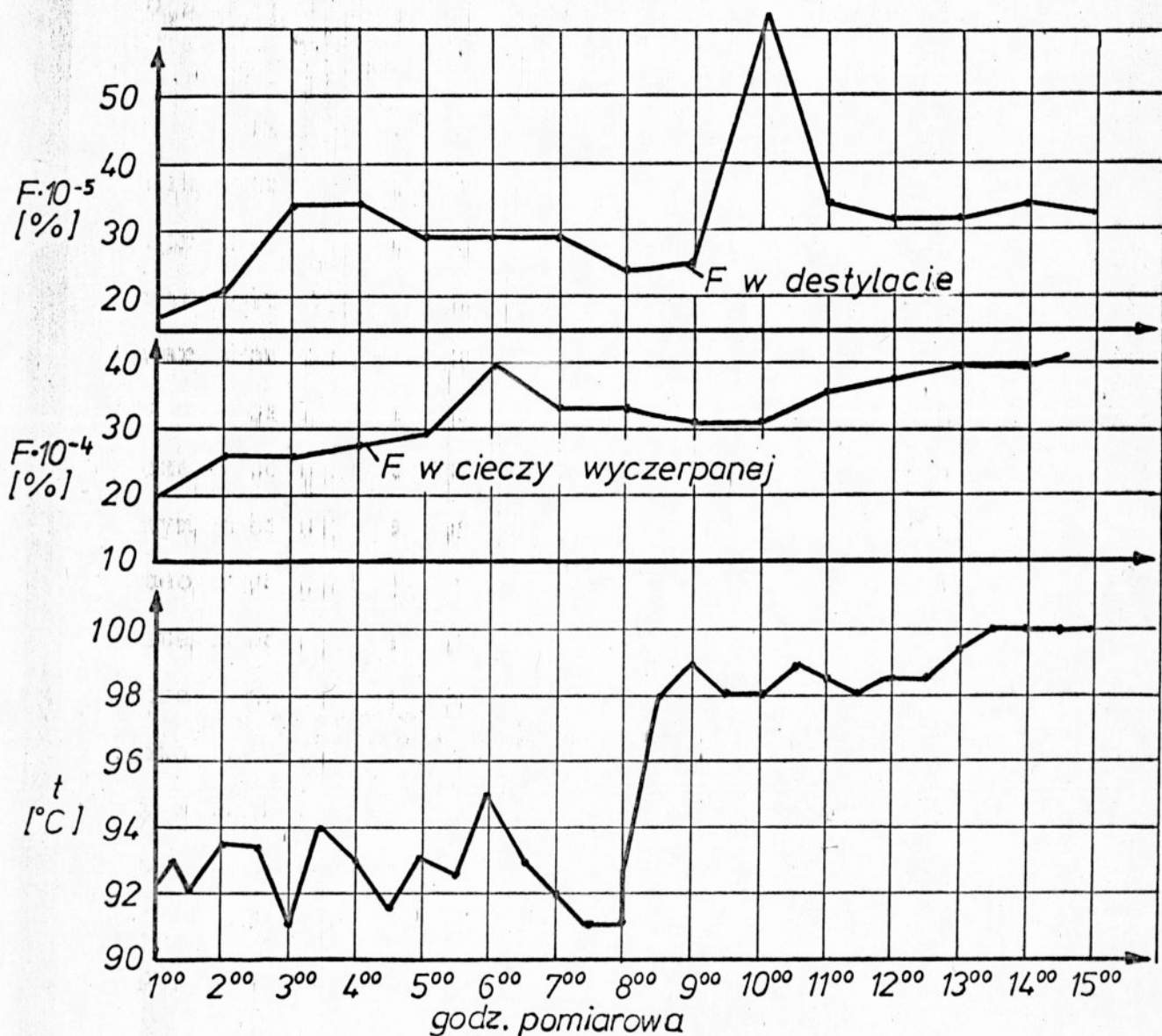
Sprawność działania kolumny wyraża się liczbą półek teoretycznych. Zależy ona od obciążenia kolumny, kompensacji strat cieplnych /orosenie wewnętrzne/, wysokości i rodzaju wypełnienia, stosunku orosenia.

Dla obranych warunków pracy wysokość wypełnienia jako elementu czynnego kolumny dająca efekt rozdziału równoważny jednej półce teoretycznej /WRPT/ wynosiła 10 cm. Pomiary sprawności przeprowadzono podczas pracy ciągłej pod oroseniem częściowym. Wypełnienie kolumny stanowiły zwijki Fenskego.

Regenerowany surowiec zawierał 0,0007%  $P_2O_5$ , który w całości przechodził do cieczy wyczerpanej.

Stężenie fluoru w destylacie zmieniało się w trakcie trwania procesu i ustalało na stałym poziomie dla ustalonych warunków pracy. Poziom fluoru w zależności od temperatury w wyparce świadczy o ścisłej zależności tych dwóch wielkości. W zakresie temperatur obserwowanych w wyparce /91-100°C/ około 10% fluoru zawartego w surowcu przechodzi do destylatu.

Początkowe niskie stężenie fluoru w cieczy wyczerpanej i jego powolny wzrost związany jest z wymianą zawartości wyparki, którą w momencie startowym stanowiła woda wodociągowa.



Rys. 16. Stężenie fluoru w destylacie, cieczy wyczerpanej oraz temperatura w wyparce obserwowana podczas eksperymentów

## 8. WNIOSKI

W pracy wykonanej w aspekcie technologii bezodpadowej metody wytwarzania kwasu fosforowego, fosforanów paszowych lub kwasu fosforowego wysokiej czystości i kredy nawozowej [ 1, 78 ], a także w aspekcie zastosowania w tradycyjnej technologii ekstrakcyjnej, przebadano węzeł oczyszczania rozpuszczalnikowego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego oraz regeneracji rozpuszczalnika. Jest to część pracy nad nową metodą przerobu surowca fosforowego. Wdrożenie opracowanej technologii jak i optymalne projektowanie jest możliwe po wyjaśnieniu szeregu problemów, które nie są znane w literaturze.

Przeprowadzono badania modelowe systemem ciągłym /170 godz./ wysalania rozpuszczalnikowego kwasu fosforowego wytworzonego podczas badań wielkoprzemysłowych nad wprowadzeniem jonu amonowego do etapu rozkładu surowca fosforowego. Proces wysalania rozpuszczalnikowego opisano równaniami regresji wielokrotnej wyliczając współczynniki regresji cząstkowej i wielokrotnej przy wykorzystaniu techniki numerycznej.

Wykorzystanie metod identyfikacji statystycznej umożliwić może wybór optymalnych parametrów procesowych. Rozdestylowanie roztworu rozpuszczalnikowego i otrzymanie jako głównego produktu oczyszczonego kwasu fosforowego o stę-

zeniu 54% nie przedstawia istotnych problemów. Jedynie w przypadku roztworów świeżo wysolonych ze względu na duże przesyce-  
nia może występować wytrącanie osadów.

W literaturze nie są dostępne dane równowag fazowych ciecz-para specyficznego układu trójskładnikowego metanol-  
-woda-kwas fosforowy. Nie są też dostępne informacje o wpły-  
wie kwasu fosforowego na współczynniki lotności względnej,  
jak również efektu solnego w powyższym układzie. Dlatego było  
konieczne określenie równowag fazowych ciecz-para układu  
metanol-woda-kwas fosforowy w warunkach izobarycznych.  
Zaproponowano dwa modele obliczeniowe udziałów molowych  
składników lotnych w parze. Obliczone udziały składników  
lotnych w parze dla obu modeli mają zbliżony przebieg krzy-  
wych równowagi w układzie  $y - x'$ . Stężenie kwasu fosforowego  
w badanym układzie zmieniono od 0,05 do 0,35 ułamka molowego.  
Dla stężeń metanolu  $x_1' < 0,55$  skład fazy parowej wykazuje  
ujemne odchylenie od krzywej równowagi układu binarnego metanol-  
woda /efekt wsalający/. Odchylenie zwiększa się wraz ze wzros-  
tem udziału kwasu fosforowego w fazie ciekłej.

Przeprowadzono badania modelowe procesu destylacji roz-  
tworu rozpuszczalnikowego kwasu fosforowego oraz sprawdzono  
realność technologiczną tego procesu. Badania przeprowadzono  
w najbardziej ekstremalnych warunkach - ciśnienie atmosferyczne,  
ze względu na możliwość tworzenia się estrów kwasu fosforowego.  
Z doniesień literaturowych [54] wiadomo, że w układzie  $\text{CH}_3\text{OH}-$   
 $-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$  poddanym destylacji kotłowej tworzą się estry mono-  
i dwumetylowe kwasu fosforowego.  
Powoduje to obniżenie jakości produktu i straty metanolu.

Podczas destylacji kotłowej w układzie wzrasta stężenie kwasu fosforowego a obniża się stężenie wody i metanolu. Zmiana składu fazy ciekłej i warunki temperaturowe sprzyjają tworzeniu się estrów.

W badaniach modelowych wykorzystano aparat zapewniający wysoką sprawność destylacji i zapewniający odpędzenie na drodze fazy ciekłej metanolu.

Wykonano analizę widmową w UV, która nie wykazała istnienia estrów w destylacie, cieczy wyczerpanej lub samym roztworze rozpuszczalnikowym.

Wiadomo, że najbardziej sprzyjające warunki temperaturowe estryfikacji rozpoczynają się powyżej  $100^{\circ}\text{C}$ . W aparacie pracującym systemem ciągłym rozkład temperatur wzdłuż wypełnienia przebiega od temperatury wyższej o kilka stopni od temperatury wrzenia surowca poniżej punktu zasilania do około  $100^{\circ}\text{C}$  nad wyparką. A więc rozkład temperatur jest korzystny dla zminimalizowania strat rozpuszczalnika.

Istotne znaczenie posiada również czas kontaktu metanolu i kwasu fosforowego w warunkach sprzyjających estryfikacji /warunki niezachowawcze/. W destylacji ciągłej czas ten jest zdecydowanie krótszy niż w destylacji okresowej.

Bilans masowy metanolu przeprowadzony dla kolumny modelowej nie wykazał, w granicach błędu pomiarowego, strat związanych z estryfikacją. Szacowanie strat metanolu podczas regeneracji wynika jedynie z udziału metanolu w cieczy wyczerpanej. Straty nie powinny przekraczać 1%.

Czystość otrzymanego zatężonego kwasu fosforowego pozwala otrzymać fosforany paszowe każdego typu.



9. Literatura

1. Schroeder J., Zrubek T., Synowiec J., Górecki H., Wolnicki Z., Hnatowicz R., Process for the simultaneous manufacture of phosphoric acid or the salts there of and a complex multi-component fertilizer, Pat. USA 4 007 030 /1977/, Pat. Argentyna 261 996 /1976/, Pat. W.Bryt. 1 506 323 /1975/, Pat. Maroko 17 219 /1977/
2. Slack A.V., Phosphoric acid, part I, Marcel Dekker, New York 1968
3. Okoński J., Lorek P., Rucka J., Opinia dotycząca ukierunkowania prac nad wytwarzaniem fosforanów paszowych prowadzonych w I-26 Politechniki Wrocławskiej 1978 /prace niepublikowane/
4. Schroeder J., Sikorska E., Skudlarska W., Oczyszczanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, Przem.Chem., 1974, 53, 9
5. Borisow W.M., Archipowa L.N., Aleszin A.M., i in., Sposob oczistki i koncentrowania ekstrakcyjnej kwasoty, Pat. ZSRR 542 722 /1977/
6. Drechsel E.K., Sardisco J.B., Method of producing fluoride-free phosphoric acid, Pat. USA 4 055 626 /1977/
7. Omoto T., Inoue T., Yazaki T., Process for recovering sodium fluor-silicate from wet-process phosphoric acid, Pat.USA 3 800 029 /1974/
8. Reulecke W., Litzemberger T., Winter O., Method of purifying a phosphoric acid hydrolyzing solution, Pat. USA 3 650 691 /1972/
9. 1629 Lady Marion Lane, Process of purifying phosphoric acid, Pat. USA 3 442 609 /1969/
10. Beltz K., Frankenfeld K., Götzmann K., Verfahren zur Entfernung von Eisen aus Phosphorsäure, Pat. RFN 2 047 261 /1975/

11. Goldstein D., Phosphoric acid purification, Pat. USA 3 819 810 /1974/
12. Moore W.P., Mac-Gregor R.R., Siechers W.C., Method of separating magnesium from wet-process phosphoric acid, Pat. USA 3 642 439 /1972/
13. Paronet E.W., Procédé de purification d'acid phosphorique, Pat. Francja 2 216 226 /1974/, Pat. RFN 2 307 039 /1974/
14. Praca zbiorowa pod red. Pozina M.E., Kopylewa W.A., Nowyje isledowanija po tehnologii mineralnych udobrenij, Chimja Leningrad 1970
15. Borisow W.M., Ażikina J.W., Gerke L.S., Ekimowa J.P., Celikidi G.F. Oczistka ekstrakcyjnojj fosfornojj kisłoty ot soiedinienij magnija i kalcija,
16. Zajcew W.A., Kopyłow W.A., Repinkowa T.G., Rodin W.J., Oparin A.N., Oczistka ekstrakcyjnojj fosfornojj kisłoty ot ftora i sulfat jona trialkilaminom, Chim. Promyszl. 1977, 3, 37
17. Koerner E.L., Purification of phosphoric acid, Pat. W.Bryt. 1 043 825 /1964/
18. Williams K.A., Stern D.R., Liquid-liquid extraction process for the purification of phosphoric acid, Pat. USA 3 694 153 /1972/
19. Kaschuba J., Verfahren zur Extraktion von Phosphorsäure, Pat. RFN 2 519 814 /1976/
20. Bradford J.L., Fernando O., Extraction process for purification of phosphoric acid, Pat. USA 4 053 564 /1977/
21. Gleason R.J., Purification of phosphoric acid, Pat. USA 3 684 484 /1972/
22. Förster H.J., Haerter M., Potencsik J., Verfahren zur Herstellung von reinen Phosphaten aus verunreinigten Phosphorsäuren, Pat. RFN 1 952 104 /1971/, Pat. W.Bryt. 1 326 911 /1973/
23. Milligan Ch., Process for obtaining orthophosphoric acid and/or conversion products thereof, Pat. USA 1 838 431 /1931/

24. Chiang P.T., Nickerson J.D., Solvent extraction of  $H_3PO_4$ , Pat. USA 3 867 511 /1975/
25. Toshimitsu I., Fujii S., Nakajima T., Phosphoric acid purification, Pat. USA 3 919 396 /1975/, Pat. RFN 2 401 959 /1974/
26. Baniel A.M., Blumberg R., Verfahren zur Reinigung und Konzentrierung von Phosphorsäure, Pat. RFN 1 667 557 /1971/, Pat. W.Bryt. 1 199 042 /1966/
27. Goret R.J., Continuous process for solvent purification of phosphoric acid, Pat. USA 3 607 029 /1971/, Pat. RFN 1 767 442 /1971/
28. Williams T.A., Purification of phosphoric acid, Pat. W.Bryt. 1 436 114 /1976/
29. Williams T.A., Verfahren zur Reinigung von durch Nassaufschluss gewonnener Phosphorsäure durch Lösungsmittlextraktion, Pat. RFN 2 365 882 /1976/
30. Baniel A.M., Blumberg R., Purification of phosphoric acid, Pat. W.Bryt. 1 199 041 /1966/
31. Baniel A.M., Blumberg R., Phosphoric acid recovery, Pat. W.Bryt. 1 142 719 /1966/
32. Russell P.J., Cleaning of phosphoric acid, Chemical Abstracts, 1971, 74, 5108d, Pat. W.Bryt. 1 209 272 /1967/
33. Blumberg R., Baniel A.M., Verfahren zum Abtrennen von Phosphorsäure aus deren wässrigen Lösungen, Pat. RFN 2 432 526 /1975/
34. Różycka D., Oczyszczanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, Biul. Inf. IChN Gliwice, 1972, 4, 8
35. Ehlers K.P., Scheibitz W., Heymer G., Verfahren zur Reinigung von Phosphorsäure, Pat. RFN 2 321 751 /1974/
36. Winand L., Goret J., Pure alkali metal phosphates, Pat. USA 3 767 769 /1971/, Pat. Francja 1 553 095 /1969/

37. Laskoron B.N., Gożynko Z.Sz., Celiszew G.K., Sposob ekstrakcji fosfornoj kiskoty iz roztworow, Pat. ZSRR 493 430 /1976/
38. Salmuth S., Cherderon E., Potencsik I., Verfahren zur Reinigung von Nassverfahrensphosphorsäure insbesondere Fluorentfernung, Pat. RFN 2 538 410 /1977/
39. Salmuth S., Cherderon E., Potencsik I., Verfahren zur Reinigung von Nassverfahrensphosphorsäure insbesondere Fluorentfernung, Pat. RFN 2 538 720 /1977/
40. Cherderon E., Potencsik I., Verbessertes Verfahren zur Herstellung von reinen Alkaliphosphaten aus Rohphosphorsäure, Pat. RFN 2 538 721 /1977/
41. Igal Raz, Solvent extraction upgrades wet-process phosphoric acid, Chem.Eng. 1974, 81, 52
42. Ministrul Industriei Petralului si Chimiei, Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter Phosphorsäuren, Pat. RFN 1 261 840 /1962/
43. Wojtech B., Ehlers K.P., Scheibitz W., Verfahren zur Reinigung von Phosphorsäure, Pat. RFN 2 432 472 /1976/
44. Wojtech B., Ehlers K.P., Scheibitz W., Verfahren zur Reinigung von Phosphorsäure mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels, Pat. RFN 2 435 789 /1976/
45. Harper D.C., Process for concentrating orthophosphoric acid with a miscible water entreiner and crystallizing, Pat. USA 3 284 171 /1966/, Pat. RFN 1 293 729 /1964/
46. Harper D.C., Using acetic acid to manufacture of crystalic phosphoric acid, Chem. a. Ind., 1973, 12, 186
47. Williams T.A., Cussons F.M., Crystalization process, Pat. W.Bryt. 1 436 115 /1976/
48. Williams T.A., Cussons F.M., Verfahren zur Reinigung von durch Nassaufschluss gewonnener Phosphorsäure, Pat. RFN 2 365 881 /1976/

49. Chiang P.T., Wet-process phosphoric acid extraction including separating solvent from extract by freezing solvent, Pat. USA 3 707 357 /1972/
50. Laskonorin B.N., Gołynko Z. Sz. Celiszew G.K., Sposob połączonij fosfornoj kisłoty, Pat. ZSRR 470 492 /1975/
51. Frankenfeld K., Götzmann K., Verfahren zur Reinigung von technischer Phosphorsäure, Pat. RFN 2 050 008 /1972/, Pat. W.Bryt. 1 337 668 /1973/
52. Frankenfeld K., Götzmann K., Removal of cationic impurities from commercial grade phosphoric acid, Pat. W.Bryt. 1 337 669 /1973/, Pat. USA 3 764 657 /1973/, Pat. RFN 2 050 406 /1972/
53. Frankenfeld K., Götzmann K., Verfahren zur Reinigung von technischer Phosphorsäure, Pat. RFN 2 053 885 /1972/
54. Mc Cullough J.F., Frederick L.L., Purification of phosphoric acid with methanol and ammonia, J.Agric.Food.Chem., 1976, 24, 180
55. Mc Cullough J.F., Frederick L.L., Purification of wet-process phosphoric acid with methanol and ammonia, Pat. USA 3 975 178 /1976/
56. Anonimus, Solvent extraction of wet-process phosphoric acid, New Developments in Fertilizer Technology, October 17-18, 1972, 8
57. Anonimus, Purification of wet-process phosphoric acid with acetone and ammonia, New Developments in Fertilizer Technology, October 1-2, 1974, 8
58. Thompson W.H., Worthington R.E., Purification of phosphoric acid Pat. W.Bryt. 1 342 344 /1974/, Pat. RFN 2 010 759 /1971/
59. Caulier Y., Verfahren zur Reinigung von auf nassem Wege hergestellter Phosphorsäure und zur Herstellung von Kaliumphosphat, Pat. RFN 2 041 394 /1971/, Pat. W.Bryt. 1 323 743 /1973/

60. Kim Y.K., Walters H.K., Hatfield J.D., Conditions affecting the purification of simulated wet-process phosphoric acid by solvent extraction, J.Agr. Food Chem. 1974, 22, 1099.
61. Mc Cullough J.F., Phosphoric acid purification: comparing the process choices, Chem. Eng. 1976, 6, 101.
62. Gruzdiev V.G., Gietmanskij J.K., Griemaszev V.G., Sposob poluzhenija kompleksnych soedinenij fosfornoj kisloty so spirtami, Pat. ZSRR 293 813 /1971/
63. Villard A., Procédé de purification d'acide phosphorique, Pat. Francja 2 264 774 /1975/
64. Mc Cullough, Purification of phosphoric acid with urea and nitric acid, Pat. USA 3 967 948 /1976/
65. Sherdian R.C., Method of preparing purified phosphates from impure phosphoric acid, Pat. USA 3 920 796 /1975/
66. Tah-ho Huang, Modified wet-process using solvent extraction, Ind. Eng. Chem., 1961, 53, 31.
67. Wiesboeck R.A., Nickerson J.D., Production of free polyphosphoric acid and calcium sulfate, Pat. USA 3 410 654 /1968/
68. B.D. Bohna Co., Inc., Method of producing concentrated phosphoric acid compounds from phosphate rock, Pat. USA 3 635 669 /1968/
69. Rubin A.G., Kalmar N., Method of producing concentrated phosphoric acid, Pat. USA 3 663 168 /1972/, Pat. RFN 2 033 075 /1971/
70. Anonimus, Solvent extraction technique with choice of feedstocks, Phosph. Potass., 1972, 59, 26.
71. Szramban B.J., Koczetkova V.V., Oczistka fosfornoj kisloty na ionoobmiennykh smolach, Chim. Prom., 1973, 49, 151.
72. Chrjaszczew S.V., Szramban B.J., Koczetkova V.V., Lembrikov V.M., Krajniev N.J., Sposob oczistki ekstrakcyjnojj fosfornoj kisloty,

Pat. ZSRR 528 260 /1976/

73. Korovin J.F., Kodybienko L.K., Ivanova L.S., Szczennikova M.A., Bolkov A.F., Dergaczewa M.F., Sposob oczistki fosfornoj kisloty ot flora, Pat. ZSRR 488 782 /1976/
74. Anonimus, Pure phosphoric acid by Albright Wilson's new process, Phosph. Potass., 1974, 71, 35.
75. Mangin P., Nouvean procedé de purification d'acide phosphorique voie humide, Inf. Chim., 1976, 152, 137.
76. Anonimus, First production from converted Hanford plant expected in the New Year, Phosph. Potass., 1973, 68, 44.
77. Schroeder J., Górecki H., Sposób otrzymywania kwasu superfosforowego przez działanie roztworem wodnym siarczanów amonowych na surowiec fosforowy i ekstrakcję kwasu rozpuszczalnikami organicznymi, Pat. PRL 74 854 /1973/
78. Schroeder J., Górecki H., Kompleksowe metody przetwarzania surowców fosforowych na nawozy oraz wysokiej czystości sole lub kwas fosforowy, Prace Nauk. Akad. Ekonom., Chemia nr 132, /154/, 1978, 173, Wrocław 1978.
79. Schroeder J., Górecki H., Synowiec J., Bezodpadowa metoda równoczesnego otrzymywania nawozu wieloskładnikowego typu NPK, fosforanu paszowego oraz kredy nawozowej, Przem. Chem., 1978, 57, 107.
80. Schroeder J., Górecki H., Grabas K., Meissner Z., Założenia do opracowania harmonogramu prób przemysłowych nad określeniem wpływu jonu amonowego na krystalizację i filtrowalność fosfogipsu, Raport Inst. Technol. i Naw. Mineral. Politechniki Wrocławskiej R-80/75 Wrocław 1975.
81. Górecki H., Schroeder J., Pawełczyk A., Górecka H., i in., Badania przemysłowe nad wytwarzaniem roztworu fosforanu amonowego

i kwasu fosforowego o stężeniu do 36%  $P_2O_5$ , Raport Inst. Technol. Nieorg. i Naw. Mineral. Politechniki Wrocławskiej R-168/78 Wrocław 1978.

82. Górecki H., Schroeder J., Szczygieł I., Meissner Z., i in., Określenie wpływu jonu amonowego na krystalizację i filtrowalność fosfogipsu, Raport Inst. Technol. Nieorg. i Naw. Mineral. Politechniki Wrocławskiej R-142/77 Wrocław 1977.
83. Schroeder J., Górecki H., Szczygieł I., Wpływ jonu amonowego na krystalizację fosfogipsu w badaniach symulujących przemysłowe wytwarzanie kwasu fosforowego, Przem. Chem., 1977, 56, 28.
84. Schroeder J., Górecki H., Szczygieł I., Grabas K., Meissner Z., Metoda dwuwodnianowa bezpośredniego otrzymywania mieszaniny fosforanu amonowego i kwasu fosforowego w roztworze zawierającym do 40%  $P_2O_5$ , Przem. Chem., 1977, 56, 367.
85. Schroeder J., Meissner Z., Górecki H., Model matematyczny procesu przemywania osadów krystalicznych, Raport Inst. Technol. Nieorg. i Naw. Mineral. Politechniki Wrocławskiej R- /79 Wrocław 1979.
86. Schroeder J., Górecka H., Górecki H., Zastosowanie metod statystycznych w badaniach i przy projektowaniu technologicznym węzła wysalania zanieczyszczeń i ekstrakcyjnego kwasu fosforowego rozpuszczalnikami organicznymi, Prace Nauk. Akad. Ekonom. Chemia nr 132, /154/, 1978, Wrocław 1978.
87. Schroeder J., Górecki H., Górecka H., Grabas K., Badania modelowe nad oczyszczaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego metodą wysalania rozpuszczalnikowego, Prace Nauk. Akad. Ekonom. Chemia nr 132, /154/, 1978, 201, Wrocław 1978.
88. Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B., Fizykochemiczne badanie wody i ścieków, Arkady, Warszawa 1976.
89. Norma branżowa BN-75 6014-05



90. Mojżes I.B., Rukovodstvo po analizu i proizvodstve fosfora, fosfornoj kisloty i udobrenij, Chimija, Leningrad 1973.
91. Schroeder J., Górecki H., Synowiec J., Szczygieł I., Grabas K., Meissner Z., Opracowanie bezodpadowej metody równoczesnego otrzymywania nawozu NPK, kwasu fosforowego lub jego soli, Raport Inst. Technol. Nieorg. i Naw. Mineral. Politechniki Wrocławskiej R-118/76 Wrocław 1976.
92. Synowiec J., Machej J., Przemysłowe metody wytwarzania fosforanów do celów paszowych, Przem. Chem., 1967, 46, 437.
93. Schroeder J., Górecki H., Sitko S., Grabas K., Meissner Z., Szczygieł I., Technologia wytwarzania soli fosforowych z rozpuszczalnikowego roztworu kwasu fosforowego, Raport Inst. Technol. Nieorg. i Naw. Mineral. Politechniki Wrocławskiej R-116/76 Wrocław 1976.
94. Prace zbiorowe pod red. Postnikowa N.N., Termiczeskaja fosfornaja kislota, soli i udobrenija na jego osnove, Moskva 1976.
95. Elmore K.L., Hatfield J.D., Dunn R.L., Jones A.D., Dissociation of phosphoric acid solutions at 25<sup>o</sup>, J. Phys. Chem., 1965, 10, 69.
96. Praca zbiorowa, Teoria roztworów ciekłych w stanie równowagi, PWN Warszawa 1961.
97. Wexer A., Greenspan L., Vapour pressure equation for water in the range 0 to 100<sup>o</sup>C, Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, 1971, 71, 213.
98. Hala E., Pick J., Fried V., Vilim O., Vapour - Liquid Equilibrium, Pergamon, Oxford 1967.
99. Halanowski S., Równowaga ciecż-para, PWN, Warszawa 1974.

100. Hirata M., Ohe S., Nagahama K., Computer Aided Data Book of Vapor - Liquid Equilibria, Tokyo, Amsterdam, Oxford, New York.
101. Schroeder J., Grabas K., Górecki H., Korelacyjne metody wyznaczania parametrów równowagi ciecz-para układu trójskładnikowego metanol-woda-kwas fosforowy w warunkach izobarycznych, Raport Inst. Technol. Nieorg. i Naw. Mineral. Politechniki Wrocławskiej R-174/78 Wrocław 1978.
102. Ziolkowski Z., Destylacja i rektyfikacja w przemyśle chemicznym, NT, Warszawa 1966.
103. Billet R., Industrielle Destillation, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
104. Schuberth H., Thermodynamische Grundlagen der Destillation und Extraktion I, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972.
105. Fidkowski Z., Królikowski L., Kuciel E., Kuźniar J., Badanie modelowanie i projektowanie aparatów kolumnowych do wymiany masy, Raport Inst. Inżynierii Chem. i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej R-38/77 Wrocław 1977.
106. Kuciel E., Projektowanie kolumn półkowych do wymiany masy za pomocą elektronowych maszyn cyfrowych, Prace Nauk. Inst. Inżynierii Chem. i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej nr 17, Wrocław 1973.

T a b e l a 1  
Składy chemiczne fosforanów paszowych produkowanych  
w kraju i za granicą [3]

Fosforan	P	Ca	Fe	Mg	F	Al	Pb	As	Cr	Hg	Kraj
	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
odfluoro- wany	18,26	32	0,5	0,2	0,1	8600	2,2	1	39	0,008	USA
dwuwapniowy	18,5	21	1,1	0,5	0,14	8200	4,0	4,7	101	0,006	USA
dwuwapniowy	21,2	18	0,8	0,2	0,15	3400	2,0	2,5	128	0,012	USA
jedno- amonowy	24	0,5	1,2	0,4	0,24						USA
dwuamonowy	20	0,5	1,5	0,4	0,2						USA
trójpoli- fosforan sodowy	25	-	0,004	-	0,02						USA
jednowap- niowy	22	18,5	-		0,10						Szwecja
dwuwapniowy	17	26	-		0,10						Szwecja
magnezowy	12,8	0,9	-	22,3	0,06						Szwecja
dwuwapniowy	16,7				0,15		30 *	6			PRL
	-18,5										
jednowap- niowy	22,0				0,15		30 *	6			PRL
dwusodowy	8,4				0,1		20 *	6			PRL
dwuamo- nowy	22,9				0,15		60 *	6			PRL

\* - Metale ciężkie /Pb/

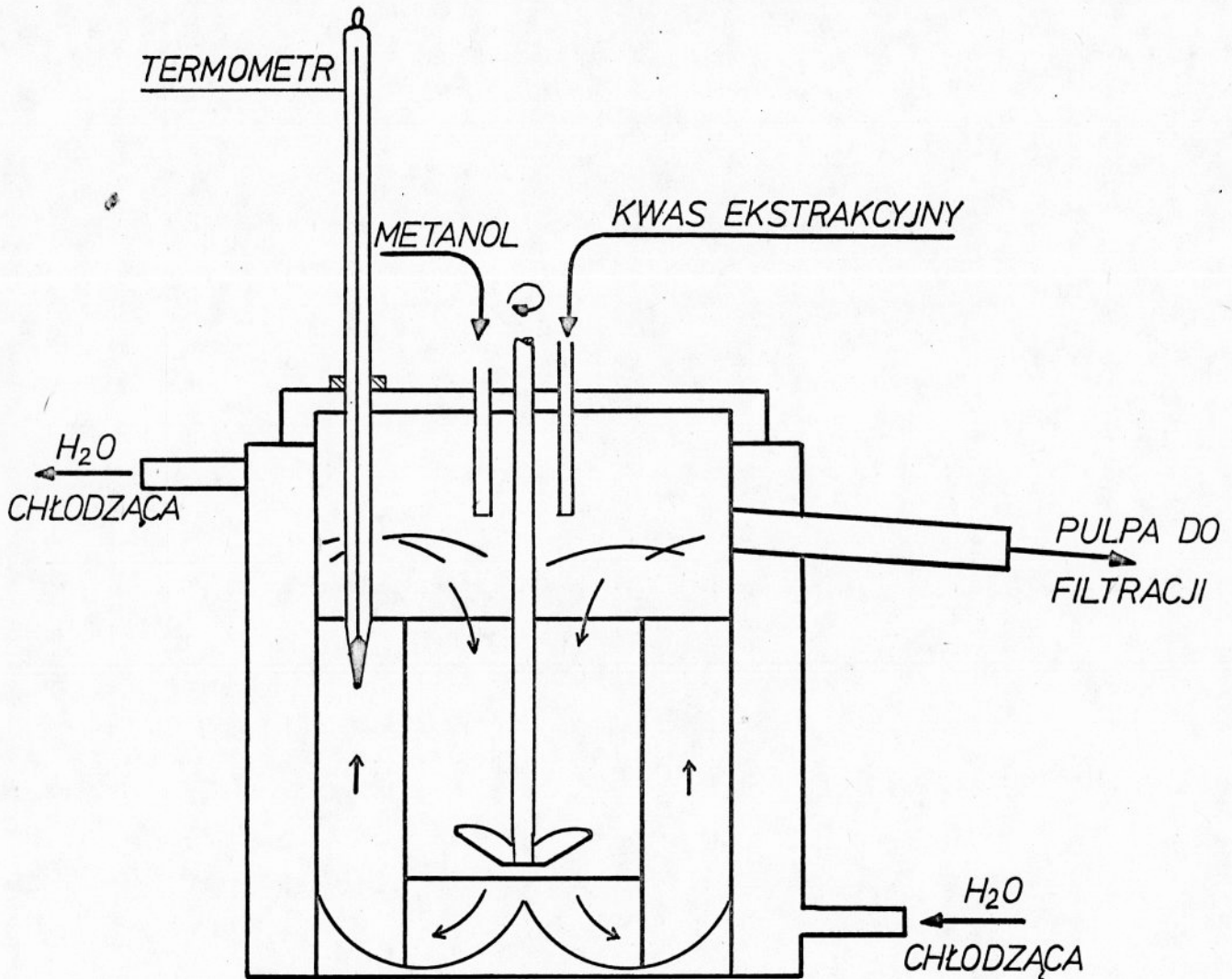
Składy fosforanów paszowych

Z A Ł A C Z N I K 1

- 106 -

Z A Ł A C Z N I K 2

Reaktor stosowany w badaniach



Rys.1 Schemat reaktora stosowanego w badaniu modelowym wysalania rozpuszczalnikowego

Z A Ł A C Z N I K 3

Wyniki obliczeń statystycznych

Równanie ogólne

$$\hat{y}_i = b_0 + \sum_1^n b_i x_i$$

/1/

Zmienne zależne

$$Y_1 = \frac{P_2O_5 \cdot \eta}{M} \cdot 10^3$$

$$Y_2 = M = \frac{CH_3OH}{\sum P_2O_5 \text{ekstr}}$$

$$Y_3 = \frac{P_2O_5/F}{CH_3OH}$$

$$Y_4 = \frac{P_2O_5}{F} \cdot \eta \cdot 10^3$$

$$Y_5 = \frac{P_2O_5}{F}$$

$$Y_6 = \frac{P_2O_5}{Fe_2O_3}$$

$$Y_7 = \frac{P_2O_5}{SO_4^{-2}}$$

$$Y_8 = \frac{P_2O_5}{N}$$

$$Y_9 = \eta P_2O_5$$

Zmienne niezależne

$$X_1 = \frac{P_2O_5}{H_2O}$$

$$X_2 = \frac{H_3PO_4}{NH_4H_2PO_4}$$

$$X_3 = \frac{NH_4/2SO_4}{P_2O_5}$$

$$X_4 = \text{czas przebywania } / \tau / / h /$$

$$X_5 = \frac{CH_3OH}{P_2O_5}$$

$$X_6 = \text{temperatura } [^{\circ}C]$$

T a b e l a 1

Zestawienie wartości pomocniczych  
i współczynników korelacji wielokrotnej

	$\sum y$	$\sum (y)^2$	$(\sum y)^2$	R
	$10^3$	$10^4$	$10^6$	
1	1,0443	1,1747	1,0905	0,5050
2	0,6713	0,4127	0,4506	0,7714
3	0,3665	0,1424	0,1343	0,7351
4	5,3294	28,9428	28,4026	0,6693
5	70,8265	4880,386	5016,393	0,7417
6	76,7107	6091,335	5884,531	0,6145
7	2,0379	4,7264	4,1530	0,6729
8	2,4853	5,5907	6,1770	0,6529
9	8,8727	68,9048	78,7248	0,3223

T a b e l a 2

Zestawienie wielkości pomocniczych

	$\sum x_i$	$\sum (x_i)^2$	$(\sum x_i)^2$
	$10^2$	$10^3$	$10^4$
1	1,0376	0,1001	1,0766
2	8,3396	9,9697	69,5483
3	0,3276	0,0168	0,1073
4	3,9919	2,0429	15,9353
5	1,7921	0,2842	3,2115
6	20,0550	34,7450	402,2030

T a b e l a 3

Zestawienie wielkości pomocniczych  
i współczynników korelacji cząstkowej

		$\sum x_i x_j$	$r_{xx}$
i	j	$10^2$	$10^{-1}$
1	2	7,0421	-1,1521
2	3	2,5219	1,2599
3	4	1,0318	-0,9039
4	5	6,0523	0,4062
5	6	30,4425	2,0689
1	3	0,2441	-4,7879
2	4	26,1396	-1,0774
3	5	0,4654	-2,0635
4	6	69,4810	2,7027
1	4	3,2932	-2,2793
2	5	13,6111	4,3275
3	6	5,4733	-0,5489
1	5	1,5839	1,8259
2	6	141,9160	0,6932
1	6	17,1905	-3,1024

T a b e l a 4  
Zestawienie wielkości pomocniczych

x \ y	$x_i y$								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$10^3$	$10^3$	$10^3$	$10^3$	$10^5$	$10^5$	$10^3$	$10^3$	$10^4$
1	0,9641	0,5732	0,3245	4,8543	0,6448	0,6823	1,8960	2,2313	0,7703
2	7,9496	4,9131	2,7264	44,0737	5,7727	5,5666	11,4950	16,6505	6,3348
3	0,2865	0,1778	0,0954	1-4107	0,1838	0,2039	0,3995	0,5770	0,2531
4	3,0055	2,3609	1,4657	1,6126	2,1583	2,3664	6,7428	8,3497	2,9107
5	1,5877	1,0565	0,5610	8,4505	1,1225	1,2172	3,1395	3,8081	1,3248
6	17,3454	11,4561	6,0300	89,3719	11,8667	12,7833	34,0365	42,0404	14,9471

T a b e l a 5  
Zestawienie współczynników korelacji cząstkowej

x \ y	$r_{xy}$								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$
1	3,4006	-2,1153	0,8420	2,9716	3,4160	1,2849	3,4562	3,2774	-0,6404
2	1,9341	1,7634	1,4303	4,6478	4,8854	0,8770	-3,9017	-1,8880	1,0970
3	-0,0681	-1,3592	-1,1373	-0,8937	-1,5505	-0,7704	-5,1925	-6,0599	1,9200
4	-3,6901	2,2313	5,1819	-0,2931	-3,1816	-2,3038	-0,3165	0,745	-1,4924
5	0,7863	6,5399	1,3891	4,9821	5,7284	4,8395	1,6773	2,7305	-1,8089
6	-1,0215	2,5298	-2,7746	-0,6412	-0,8783	-1,3892	-0,9003	0,7963	-0,1184



Z A Ł A C Z N I K 4

Wyniki obliczeń statystycznych

Równanie ogólne

$$\hat{y}_i = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=4}^5 b_i x_i^2 \quad /2/$$

T a b e l a 1

Zestawienie wartości pomocniczych  
i współczynników korelacji wielokrotnej

	$\sum y$	$\sum (y)^2$	$(\sum y)^2$	R
	$10^3$	$10^4$	$10^6$	
1	1,0443	1,1747	1,0905	0,5342
2	0,6713	0,4127	0,4506	0,8047
3	0,3665	0,1424	0,1343	0,7822
4	5,3294	28,9428	28,4026	0,6887
5	70,8265	4880,386	5016,393	0,7768
6	76,7107	6091,335	5884,531	0,6346
7	2,0379	4,7264	4,1530	0,6758
8	2,4853	5,5907	6,1770	0,6680
9	8,8727	68,9048	78,7248	0,4476

T a b e l a 2

Zestawienie wielkości pomocniczych

	$\sum x_i$	$\sum (x_i)^2$	$\sum x_i^2$
	$10^2$	$10^3$	$10^4$
1	1,0376	0,1001	1,0766
2	8,3396	9,9697	69,5483
3	0,3276	0,0168	0,1073
4	3,9919	2,0429	15,9353
5	1,7921	0,2842	3,2115
6	20,0550	34,7450	402,2030
7	20,4288	139,045	417,336
8	2,8419	0,8064	8,0766

T a b e l a 3

Zestawienie wielkości pomocniczych  
i współczynników korelacji cząstkowej

i	j	$\sum x_i x_j$	$r_{xx}$
		$10^2$	$10^{-1}$
1	2	7,0421	-1,1521
2	3	2,5219	1,2599
3	4	1,0318	-0,9039
4	5	6,0523	0,4062
5	6	30,4425	2,0689
6	7	368,835	2,4748
7	8	50,3323	0,4288
1	3	0,2441	-4,7879
2	4	26,1396	-1,0774
3	5	0,4654	-2,0635
4	6	69,4810	2,7027
5	7	31,4462	0,5586
6	8	48,8343	2,7019
1	4	3,2932	-2,2793
2	5	13,6111	4,3275
3	6	5,4733	-0,5489
4	7	151,0566	9,6475
5	8	4,7035	9,9089
1	5	1,5839	1,8259
2	6	141,9160	0,6932
4	7	4,8089	-0,9033
4	8	9,6165	0,2774
1	6	17,1905	-3,1024
2	7	124,468	-0,9028
3	8	0,7089	-2,3225
1	7	15,7154	-2,0982
2	8	23,2913	4,6499

T a b e l a 4  
Zestawienie wielkości pomocniczych

x \ y		$x_i y$								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		$10^3$	$10^3$	$10^3$	$10^3$	$10^5$	$10^5$	$10^3$	$10^3$	$10^4$
1	0,9641	0,5732	0,3245	4,8543	0,6448	0,6823	1,8960	2,2313	0,7704	
2	7,9496	4,9131	2,7264	44,0737	5,7727	5,5666	11,4950	16,6505	6,3348	
3	0,2865	0,1778	0,0954	1,4107	0,1838	0,2039	0,3995	0,5770	0,2531	
4	3,0055	2,3609	1,4657	1,6126	2,1583	2,3664	6,7428	8,3497	2,9107	
5	1,5877	1,0565	0,5610	8,4505	1,1225	1,2172	3,1345	3,8081	1,3248	
6	17,3454	11,4561	6,0300	89,3719	11,8667	12,7833	34,0365	42,0404	14,9471	
7	12,9239	12,7117	8,9514	74,1114	9,8115	11,2907	33,3787	42,7472	14,7261	
8	2,5340	1,7361	0,8901	13,9546	1,8492	2,0097	5,0302	6,1246	2,0924	

T a b e l a 5  
Zestawienie współczynników korelacji cząstkowej

x \ y		$r_{xy}$								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$
1	3,4006	-2,1153	0,8420	2,9716	3,4160	1,2849	3,4562	3,2774	-0,6404	
2	1,9341	1,7634	1,4303	4,6478	4,8854	0,8770	-3,9017	-1,8880	1,0970	
3	-0,0681	-1,3592	-1,1373	-0,8937	-1,5505	-0,7704	-5,1925	-6,0599	1,9200	
4	-3,6901	2,2313	5,1819	0,2931	-3,1816	-2,3038	-0,3165	0,0745	-1,4924	
5	0,7863	6,5399	1,3891	4,9821	5,7284	4,8395	1,6773	2,7305	-1,8089	
6	-1,6215	2,5298	-2,7746	-0,6412	-0,8783	-1,3892	-0,9003	0,7963	-0,1184	
7	-3,0528	1,9976	4,7986	-2,3924	-2,8230	-1,7204	-0,4479	0,0397	-0,9459	
8	0,6976	6,3822	0,7650	4,8199	5,4128	4,6453	1,2999	2,6466	-1,4156	

T a b e l a 1

Zestawienie wyników eksperymentalnych równowagi ciecz-para układu metanol-woda [100] i obliczonych wartości stałych równania Redlicha-Kistera oraz wartości współczynników aktywności

Lp.	Wartości eksperymentalne				Obliczone z równania Redlicha-Kistera		
	$x_1$	$y_1$	$t$ $^{\circ}\text{C}$	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,02	0,134	96,4	0,7862	0,0063	0,7571	0,0004
2	0,04	0,230	93,5	0,7265	0,0163	0,7170	0,0017
3	0,06	0,304	91,2	0,6751	0,0223	0,6782	0,0037
4	0,08	0,365	89,3	0,6331	0,0242	0,6405	0,0065
5	0,10	0,418	87,7	0,5991	0,0204	0,6041	0,0101
6	0,15	0,517	84,4	0,5182	0,0196	0,5184	0,0224
7	0,20	0,579	81,7	0,4372	0,0500	0,4402	0,0389
8	0,30	0,665	78,0	0,3010	0,1051	0,3059	0,0835
9	0,40	0,729	75,3	0,2025	0,1589	0,1999	0,1404
10	0,50	0,779	73,1	0,1264	0,2298	0,1201	0,2054
11	0,60	0,825	71,2	0,0720	0,3006	0,0641	0,2735
12	0,70	0,870	69,3	0,0425	0,3731	0,0283	0,3393
13	0,80	0,915	67,5	0,0280	0,4324	0,0089	0,3966
14	0,90	0,958	66,0	0,0139	0,4869	0,0013	0,4385
15	0,95	0,975	65,0	0,0163	0,7058	0,0002	0,4513

Stałe równania Redlicha-Kistera

$$A = 0,65096$$

$$B = -0,17045$$

$$C = -0,023065$$

Zestawienie wyników równowagi ciecz-para układu metanol-woda

Z A Ł A C Z N I K 5

T a b e l a 1

Zależność logarytmu dziesiętnego prężności pary wodnej /mmHg/ nad roztworami kwasu fosforowego /94/

Lp.	No $H_3PO_4$	$x_{mol}$ $H_3PO_4$	293	303	313	323	333	343	353	363	373	383	393	403	413	423
			[K]	[K]	[K]	[K]	[K]	[K]	[K]	[K]	[K]	[K]	[K]	[K]	[K]	[K]
1	5	0,00957	1,2438	1,4997	1,7338	1,9520	2,1665	2,3622	2,5467	2,7179	2,8782					
2	10	0,020	1,2401	1,4893	1,7338	1,9447	2,1643	2,3536	2,5439	2,7153	2,8765					
3	15	0,0362	1,2382	1,4766	1,7338	1,9410	2,1552	2,3522	2,5374	2,7096	2,8712					
4	20	0,0439	1,2382	1,4676	1,7216	1,9334	2,1483	2,3434	2,5335	2,7045	2,8664					
5	25	0,0577	1,2189	1,4742	1,7153	1,9253	2,1460	2,3374	2,5287	2,7007	2,8628					
6	30	0,0730	1,2189	1,4563	1,7026	1,8977	2,1342	2,3252	2,5150	2,6861	2,8482					
7	35	0,090	1,1987	1,4447	1,6894	1,8977	2,1145	2,3095	2,4935	2,6703	2,8355					
8	40	0,1091	1,1687	1,4206	1,6618	1,8721	2,0913	2,2864	2,4664	2,6517	2,8160					
9	45	0,131	1,1413	1,3950	1,6384	1,8450	-	2,2603	2,4400	2,6239	2,7898					
10	50	0,1552	1,1120	1,3679	1,6008	1,8185	2,0349	2,2306	2,4105	2,5950	2,7602					
11	55	0,183	1,0696	1,3190	1,5559	1,7686	1,9803	2,1753	2,3565	2,5559	2,7179	2,8642				
12	60	0,216	1,0164	1,2639	1,5069	1,7153	1,9257	2,1245	2,3014	2,4957	2,6632	2,7919				
13	65	0,2543	0,9557	1,1987	1,4316	1,6399	1,8496	2,0438	2,2248	2,4243	2,5891	2,7191	2,8606			
14	70	0,300	0,8677	1,1170	1,3522	1,5622	1,7730	1,9629	2,1460	2,3522	2,5079	2,6384	2,7790			
15	75	0,355	0,7516	0,9904	1,2382	1,4328	1,6758	1,8677	2,0438	2,1946	2,3803	2,5316	2,6813	2,8203		
16	80	0,4235	0,5841	0,8403	1,0806	1,2915	1,5100	1,7153	1,8935	2,0779	2,2382	2,3857	2,5373	2,6532	2,8160	
17	85	0,51	-	0,5925	0,8403	1,0668	1,2948	1,4997	1,6894	1,8765	2,0438	2,2049	2,3579	2,5160	2,6488	2,7785

T a b e l a 2

Zestawienie współczynników korelacji  $r$  równania /31/ oraz współczynników aktywności obliczonych i eksperymentalnych dla równania /32/

Lp.	% $H_3PO_4$	$x_{mol}$ $H_3PO_4$	$r$	$m$	$b$	T/K/	$\gamma_2$	$\delta_2$ teoret.	$\delta_2 - \delta_{2teoret.}$ $\frac{\delta_2}{100\%}$
1	5	0,00957	-0,99999	-2236,81994	8,880229298	372,84	1,0155	1,0117	0,3764
2	10	0,020	-0,99997	-2241,177499	8,889284153	373,00	1,0204	1,0198	0,0624
3	15	0,0362	-0,99995	-2239,390411	8,878718297	373,36	1,0244	1,0246	0,0260
4	20	0,0439	-0,99992	-2241,327034	8,877869263	373,74	1,0187	1,0241	0,5339
5	25	0,0577	-0,99997	-2248,409983	8,894012872	373,91	1,0200	1,0226	0,2579
6	30	0,0730	-0,99986	-2241,167291	8,858197755	374,94	1,0070	1,0090	0,2020
7	35	0,090	-0,99998	-2238,852416	8,836715117	375,90	0,9917	0,9921	0,0399
8	40	0,1091	-0,99997	-2250,075633	8,846311836	377,18	0,9687	0,9674	0,1364
9	45	0,131	-0,99997	-2248,855169	8,816126102	378,89	0,9360	0,9331	0,3093
10	50	0,1552	-0,99998	-2249,992077	8,78999273	380,76	0,9030	0,8897	1,4709
11	55	0,183	-0,99992	-2248,133993	8,736208925	383,94	0,8387	0,8352	0,4206
12	60	0,216	-0,99987	-2235,022349	8,641703603	387,96	0,7653	0,7673	0,2573
13	65	0,2543	-0,99985	-2213,791111	8,504044298	393,69	0,6694	0,6885	2,8605
14	70	0,300	-0,99982	-2218,715902	8,438644051	399,20	0,6008	0,6002	0,1042
15	75	0,355	-0,99986	-2231,442015	8,361512595	407,14	0,5140	0,5078	1,2050
16	80	0,4235	-0,99996	-2245,485382	8,252250608	418,04	0,4218	0,4195	0,5361
17	85	0,51	-0,99995	-2340,393613	8,318577718	430,40	0,3575	0,3538	

Wartości współczynników obliczonych dla równania /32/ wynoszą

$$\alpha_1 = -11,226 \quad ; \quad \alpha_2 = 5,8296 \quad ; \quad \alpha_3 = 8,5406$$

$$\lambda_1 = 1,4191 \quad ; \quad \lambda_2 = 1,1567 \quad ; \quad \lambda_3 = 3,036$$

Średni błąd względny

$$\chi = \frac{1}{n} \sum_i \frac{\delta_2 \text{ teoret. } i - \delta_{2i}}{\delta_2 \text{ teoret.}} = 2,61554 \cdot 10^{-5}$$

Odczylenie kwadratowe średniego błędu względnego  $s/\delta/ =$

$$\sqrt{\frac{\delta_2 \text{ teoret. } i - \delta_{2i}}{\frac{\delta_2 \text{ teoret.}}{n-1}}} - \chi = 1,2648$$

Obliczanie prężności pary wodnej nad roztworami  
kwasu fosforowego

Znane są ciśnienia pary wodnej nad roztworami kwasu fosforowego dla stałych stężeń  $H_3PO_4$ . Ciśnienie pary wodnej nad roztworem kwasu opisane jest równaniem /31/. Obliczenie prężności pary wodnej dla dowolnego stężenia kwasu fosforowego i dowolnej temperatury sprawia trudności ze względu na brak wartości stałych  $m$  i  $b$  dla odpowiednich wielkości stężeń kwasu.

Dla stężeń kwasu  $0 < \bar{x}_3 \leq 0,85$  oraz temp.  $0 - 170^\circ C$  zaproponowano metodę obliczania prężności pary uzależniając ją od dwóch zmiennych temperatury  $T$  i stężenia  $x_3$  /ułamek molowy  $H_3PO_4$ /.

Przyjęte do obliczenia równanie posiada postać

$$\log P_2 = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 x_3 + \beta_3 T^2 + \beta_4 x_3^2 + \\ + \beta_5 x_3^3 + \beta_6 x_3 T + \beta_7 \frac{1}{T}$$

Dla danych eksperymentalnych 92 wykonano sprawdzenie przyjętego równania. Estymowane współczynniki regresji wynoszą:

$$\beta_0 = 8,377522$$

$$\beta_1 = 1,461888 \cdot 10^{-3}$$

$$\beta_2 = -4,215259 \cdot 10^{-1}$$

$$\beta_3 = -1,415528 \cdot 10^{-6}$$

$$\beta_4 = -4,853948$$

$$\beta_5 = 3,972138$$

$$\beta_6 = 5,364724 \cdot 10^{-4}$$

$$\beta_7 = -2177,227$$

Współczynnik korelacji wielokrotnej  $R = 0,99991$

F04  
003  
004  
005  
006  
007  
008  
009  
010  
011  
012  
013  
014  
015  
016  
017  
018  
019  
020  
021  
022  
023  
024  
025  
026  
027  
028  
029  
030  
031  
032  
033  
034  
035  
036  
037  
038  
039  
040  
041  
042  
043  
044  
045  
046  
047  
048  
049  
050  
051  
052  
053  
054  
055  
056  
057  
058  
059  
060  
061  
062  
063  
064  
065  
066  
067  
068  
069  
070  
071  
072  
073  
074  
075  
076  
077  
078  
079  
080  
081  
082  
083  
084  
085  
086  
087  
088  
089  
090  
091  
092  
093  
094  
095  
096  
097  
098  
099  
100



T a b e l a 1

Zestawienie współczynników aktywności obliczonych i eksperymentalnych dla modelu z całkowitą dysocjacją

Lp.	%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>3</sub> <sup>±</sup>	γ <sub>2</sub>	γ <sub>2</sub> teoret.	$\frac{ \delta_2 - \delta_{2\text{teoret.}} }{\delta_2} \cdot 100\%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	5	0,00957	0,9628	0,009307	0,0212	1,0443	1,0380	0,60535
2	10	0,020	0,9245	0,0189	0,0431	1,0817	1,0798	0,17395
3	15	0,0362	0,8852	0,0287	0,0654	1,1153	1,1222	0,61780
4	20	0,0439	0,8448	0,0388	0,0884	1,1529	1,1638	0,94271
5	25	0,0577	0,8033	0,0492	0,1122	1,2052	1,2029	0,19296
6	30	0,0730	0,7605	0,0599	0,1365	1,2277	1,2377	0,81822
7	35	0,040	0,7165	0,0709	0,1616	1,2596	1,2665	0,54938
8	40	0,1091	0,6712	0,0822	0,1874	1,2857	1,2873	0,12267
9	45	0,131	0,6246	0,0939	0,2140	1,3022	1,2982	0,31078
10	50	0,1552	0,5765	0,1059	0,2414	1,3233	1,2971	1,97970
11	55	0,183	0,5269	0,1183	0,2697	1,3005	1,2824	1,39260
12	60	0,216	0,4757	0,1311	0,2988	1,2613	1,2525	0,69647
13	65	0,2543	0,4229	0,1443	0,3289	1,1803	1,2066	2,22480
14	70	0,300	0,3684	0,1579	0,3599	1,1415	1,1588	0,23231
15	75	0,355	0,3121	0,1720	0,3921	1,0623	1,0661	0,35697
16	80	0,4235	0,2539	0,1865	0,4251	0,9578	0,9740	1,68860
17	85	0,51	0,1937	0,2016	0,4595	0,9045	0,8694	3,87790

Współczynniki aktywności układu H<sub>2</sub>O-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Z A Ł A C Z N I K 7

x<sub>2</sub> i x<sub>3</sub> w rubryce 3 i 4 spełnia równanie /53/

Wartości współczynników obliczonych dla równania /32/

$$\alpha_1 = -58,156 \quad ; \quad \alpha_2 = 9,7836 \quad ; \quad \alpha_3 = 4,8648$$

$$\lambda_1 = 2,2450 \quad ; \quad \lambda_2 = 1,8049 \quad ; \quad \lambda_3 = 1,0445$$

Średni błąd względny  $\lambda = 3,1539 \cdot 10^{-5}$

Odchylenie kwadratowe średniego błędu względnego

$$s/\lambda = 1,2955 \cdot 10^{-2}$$

## Z A Ł A C Z N I K 8

Zestawienie wyników eksperymentów równowagi ciecz-para

T a b e l a 1 Wyniki eksperymentów - model nie uwzględniający dysocjacji składnika nietłotnego

Lp.	Seria	Nr	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x'_1$	$x'_2$	T [K]	$y_1$
1	2	3	4	5	6	7	8	11	15
1		1	0,8946	0,0557	0,0497	0,9415	0,0586	339,6	0,9775
2		2	0,8500	0,100	0,050	0,8947	0,1053	340,15	0,9588
3		3	0,800	0,150	0,050	0,8421	0,1579	341,1	0,9369
4		4	0,750	0,200	0,050	0,7895	0,2105	342,1	0,9145
5		5	0,700	0,250	0,050	0,7368	0,2632	342,8	0,8918
6		6	0,650	0,300	0,050	0,6842	0,3158	343,85	0,8686
7		7	0,600	0,350	0,050	0,6315	0,3684	344,8	0,8451
8		8	0,550	0,400	0,050	0,5789	0,4211	345,9	0,8211
9	I	9	0,500	0,450	0,050	0,5263	0,4737	346,8	0,7965
10		10	0,450	0,500	0,050	0,4737	0,5263	348,0	0,7705
11		11	0,400	0,550	0,050	0,4211	0,5789	349,15	0,7427
12		12	0,350	0,600	0,050	0,3684	0,6316	350,6	0,7120
13		13	0,2989	0,6513	0,0498	0,3145	0,6855	352,1	0,6756
14		14	0,250	0,700	0,050	0,2632	0,7368	353,9	0,6355
15		15	0,200	0,750	0,050	0,2105	0,7895	356,0	0,5126
16		16	0,150	0,800	0,050	0,1579	0,8421	358,4	0,5156
17		17	0,100	0,850	0,050	0,1053	0,8947	362,15	0,4181
18		18	0,050	0,900	0,050	0,0526	0,9474	367,4	0,2666
19		1	0,7996	0,1005	0,0999	0,8884	0,1116	341,6	0,9576
20		2	0,750	0,150	0,100	0,8333	0,1664	342,0	0,9355
21		3	0,6999	0,2001	0,100	0,7777	0,2223	343,65	0,9120
22		4	0,650	0,250	0,100	0,7222	0,2778	344,6	0,8881
23		5	0,600	0,300	0,100	0,6667	0,3333	345,4	0,8638
24		6	0,5495	0,3505	0,0999	0,6106	0,3894	346,7	0,8381
25		7	0,4998	0,4002	0,100	0,5554	0,4446	348,15	0,8118
26	II	8	0,450	0,450	0,100	0,500	0,500	348,35	0,7851
27		9	0,400	0,500	0,100	0,4444	0,5556	350,55	0,7547
28		10	0,350	0,550	0,100	0,3889	0,6111	351,55	0,7224
29		11	0,300	0,600	0,100	0,3333	0,6667	354,05	0,6845
30		12	0,250	0,650	0,100	0,2777	0,7223	356,0	0,6405
31		13	0,200	0,700	0,100	0,2222	0,7778	357,2	0,5971

c.d. tabeli

1	2	3	4	5	6	7	8	11	15
32		14	0,150	0,750	0,100	0,1667	0,8333	361,45	0,5142
33		15	0,100	0,800	0,100	0,1111	0,8889	364,85	0,4147
34		16	0,050	0,850	0,100	0,0555	0,9445	370,0	0,2623
35	III	1	0,700	0,150	0,150	0,8235	0,1765	344,35	0,9331
36		2	0,650	0,200	0,150	0,8125	0,1875	346,4	0,9083
37		3	0,6180	0,2184	0,1636	0,7389	0,2611	348,1	0,8974
38		4	0,5497	0,3003	0,1499	0,6467	0,3533	349,5	0,8557
39		5	0,5047	0,3443	0,1510	0,5944	0,4056	350,55	0,8312
40		6	0,4497	0,4004	0,1499	0,5290	0,4710	352,05	0,7985
41		7	0,400	0,450	0,150	0,400	0,600	353,45	0,7671
42		8	0,3499	0,5001	0,150	0,4117	0,5883	355,0	0,7323
43		9	0,300	0,550	0,150	0,3529	0,6471	355,7	0,6940
44		10	0,250	0,600	0,150	0,2941	0,7059	357,85	0,6475
45		11	0,200	0,650	0,150	0,2353	0,7647	361,35	0,5891
46		12	0,150	0,700	0,150	0,1765	0,8235	364,0	0,5154
47		13	0,1002	0,7498	0,150	0,1179	0,8821	368,35	0,4129
48		14	0,050	0,800	0,150	0,0588	0,9412	373,35	0,2587
49	IV	1	0,600	0,200	0,200	0,750	0,250	351,1	0,9027
50		2	0,550	0,250	0,200	0,6875	0,3125	353,35	0,8746
51		3	0,500	0,300	0,200	0,625	0,375	353,4	0,8462
52		4	0,450	0,350	0,200	0,5625	0,4375	356,5	0,8140
53		5	0,400	0,400	0,200	0,500	0,500	357,3	0,7810
54		6	0,350	0,450	0,200	0,4375	0,5625	359,2	0,7439
55		7	0,300	0,500	0,200	0,3750	0,6250	361,3	0,7018
56		8	0,250	0,550	0,200	0,3125	0,6875	362,3	0,6540
57		9	0,2105	0,5789	0,200	0,2667	0,7333	366,55	0,6077
58		10	0,150	0,650	0,200	0,1875	0,8125	369,4	0,5156
59		11	0,100	0,700	0,200	0,125	0,875	373,55	0,4102
60		12	0,050	0,750	0,200	0,0625	0,9375	377,7	0,2559

c.d. tabeli

1	2	3	4	5	6	7	8	11	15
61	V	1	0,4765	0,2565	0,267	0,6501	0,3499	361,05	0,8567
62		2	0,430	0,303	0,267	0,5866	0,4134	363,1	0,8251
63		3	0,3812	0,3506	0,267	0,5209	0,4791	365,8	0,7877
64		4	0,333	0,400	0,267	0,4543	0,5457	368,4	0,7464
65		5	0,3015	0,4384	0,267	0,4075	0,5925	368,8	0,7156
66		6	0,233	0,500	0,267	0,3179	0,6821	372,0	0,6439
67		7	0,183	0,550	0,267	0,250	0,750	375,1	0,5749
68		8	0,133	0,600	0,267	0,1814	0,8186	378,4	0,4862
69		9	0,083	0,650	0,267	0,1132	0,8868	377,6	0,3690
70		10	0,033	0,700	0,267	0,0454	0,9546	377,8	0,2311
71	VI	1	0,3137	0,3363	0,350	0,4827	0,5173	378,4	0,7567
72		2	0,2498	0,4005	0,3497	0,3841	0,6159	382,6	0,6841
73		3	0,1998	0,4503	0,3498	0,3074	0,6926	386,3	0,6146
74		4	0,1498	0,5007	0,3495	0,2303	0,7697	388,8	0,5288
75		5	0,0999	0,5505	0,3496	0,1536	0,8464	393,5	0,4140
76		6	0,0500	0,600	0,350	0,0769	0,9231	396,6	0,2536
77	VII	1	0,4262	0,3279	0,2459	0,5652	0,4348	362,1	0,8132
78		2	0,4828	0,2586	0,2586	0,6512	0,3488	362,4	0,8559
79		3	0,6215	0,3212	0,0574	0,6593	0,3407	344,6	0,8579
80		4	0,2012	0,7398	0,0590	0,2138	0,7662	355,6	0,5863
81		5	0,7558	0,1889	0,0553	0,8001	0,1999	341,55	0,9195
82		6	0,5084	0,4279	0,0637	0,5430	0,4570	345,8	0,8057

T a b e l a 2

Zestawienie wyników eksperymentów - model uwzględniający całkowitą dysocjację elektrolitu

Ip.	Seria	Nr	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_+$	$y_1$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	I	1	0,7785	0,0484	0,0433	0,0986	0,9797
2		2	0,7391	0,0870	0,0435	0,0991	0,9826
3		3	0,6957	0,1304	0,0435	0,0991	0,9425
4		4	0,6522	0,1739	0,0435	0,0991	0,9215
5		5	0,6087	0,2174	0,0435	0,0991	0,8998
6		6	0,5652	0,2609	0,0435	0,0991	0,8771
7		7	0,5217	0,3043	0,0435	0,0991	0,8536
8		8	0,4783	0,3478	0,0435	0,0991	0,8288
9		9	0,4348	0,3913	0,0435	0,0991	0,8027
10		10	0,3913	0,4348	0,0435	0,0991	0,7745
11		11	0,3478	0,4783	0,0435	0,0991	0,7438
12		12	0,3043	0,5217	0,0435	0,0991	0,7093
13		13	0,2600	0,5666	0,0433	0,0988	0,6688
14		14	0,2174	0,6087	0,0435	0,0991	0,6228
15		15	0,1739	0,6522	0,0435	0,0991	0,5649
16		16	0,1304	0,6957	0,0435	0,0991	0,4904
17		17	0,0970	0,7391	0,0435	0,0991	0,3882
18		18	0,0435	0,7826	0,0435	0,0991	0,2385
19	II	1	0,6152	0,0773	0,0769	0,1752	0,9633
20		2	0,5769	0,1154	0,0769	0,1753	0,9436
21		3	0,5384	0,1539	0,0769	0,1753	0,9220
22		4	0,5000	0,1923	0,0769	0,1753	0,8995
23		5	0,4615	0,2308	0,0769	0,1753	0,8755
24		6	0,4228	0,2697	0,0769	0,1752	0,8493
25		7	0,3845	0,3078	0,0769	0,1753	0,8213
26		8	0,3462	0,3462	0,0769	0,1753	0,7917

c.d. tabeli

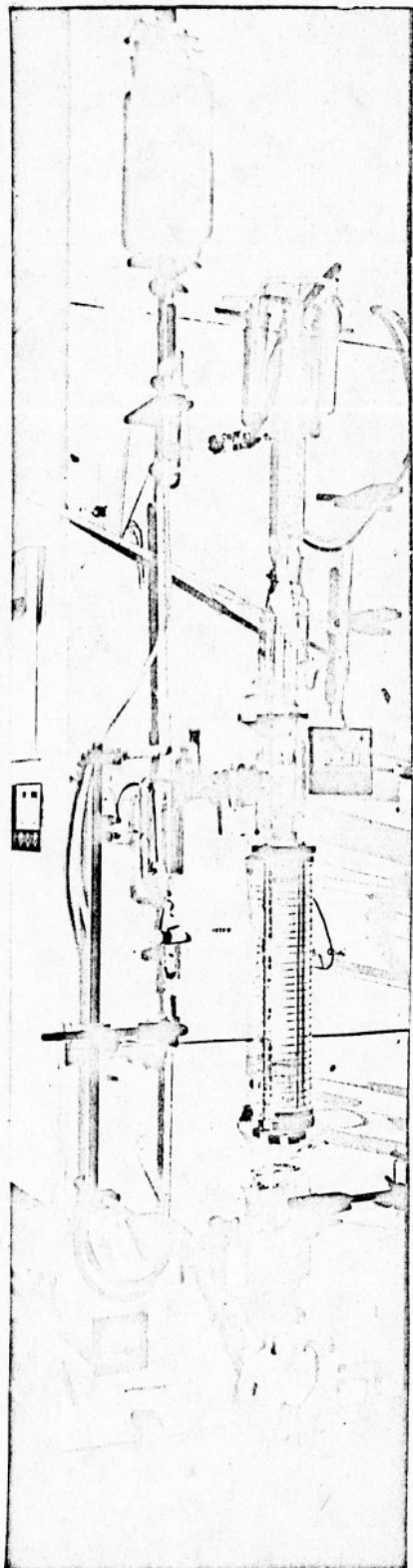
1	2	3	4	5	6	7	8
27		9	0,3077	0,3846	0,0769	0,1753	0,7571
28		10	0,2692	0,4231	0,0769	0,1753	0,7193
29		11	0,2308	0,4615	0,0769	0,1753	0,6744
30		12	0,1923	0,5000	0,0769	0,1753	0,6221
31		13	0,1538	0,5385	0,0769	0,1753	0,6221
32		14	0,1154	0,5769	0,0769	0,1753	0,4771
33		15	0,0769	0,6154	0,0769	0,1753	0,3704
34		16	0,0385	0,6538	0,0769	0,1753	0,2214
35		1	0,4828	0,1034	0,1034	0,2358	0,9423
36		2	0,4483	0,1379	0,1034	0,2358	0,9195
37		3	0,4145	0,1465	0,1097	0,2502	0,9093
38		4	0,3792	0,2072	0,1034	0,2357	0,8681
39		5	0,3474	0,2370	0,1039	0,2369	0,8425
40		6	0,3102	0,2762	0,1034	0,2357	0,8069
41		7	0,2759	0,3103	0,1034	0,2358	0,7712
42	III	8	0,2413	0,3449	0,1034	0,2358	0,7302
43		9	0,2069	0,3793	0,1034	0,2358	0,6840
44		10	0,1724	0,4138	0,1034	0,2358	0,6281
45		11	0,1379	0,4483	0,1034	0,2358	0,6005
46		12	0,1034	0,4828	0,1034	0,2358	0,4738
47		13	0,0691	0,5171	0,1034	0,2358	0,3631
48		14	0,0345	0,5517	0,1034	0,2358	0,2128
49		1	0,3750	0,1250	0,1250	0,2849	0,9141
50		2	0,3438	0,1563	0,1250	0,2849	0,8868
51		3	0,3125	0,1875	0,1250	0,2849	0,8578
52		4	0,2813	0,2188	0,1250	0,2849	0,8235
53		5	0,2500	0,2500	0,1250	0,2849	0,7865
54	IV	6	0,2188	0,2813	0,1250	0,2849	0,7436

c.d. tabeli

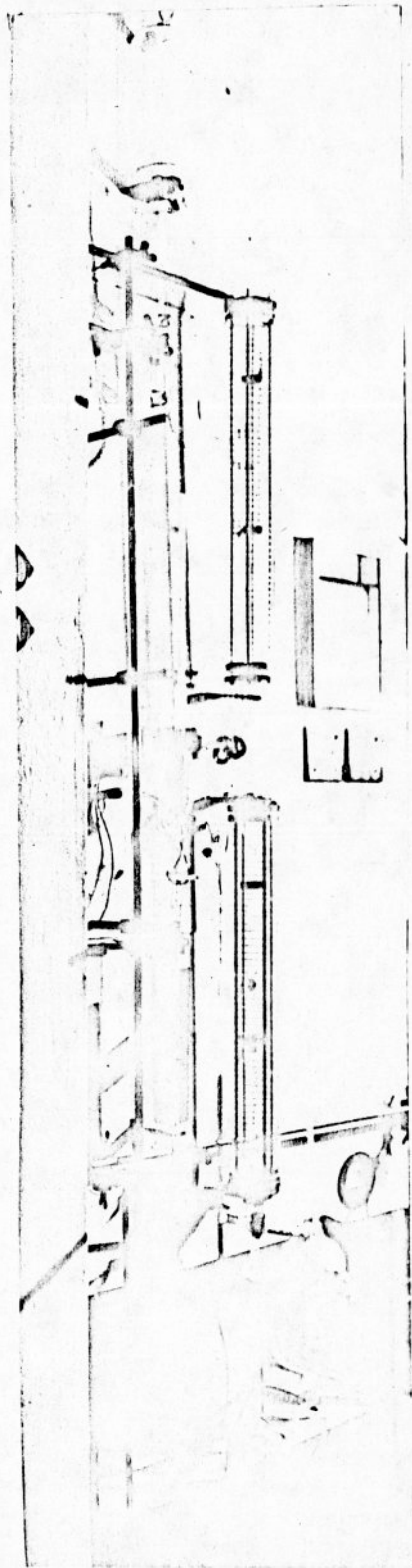
1	2	3	4	5	6	7	8
55		7	0,1895	0,3125	0,1250	0,2849	0,6936
56		8	0,1563	0,3438	0,1250	0,2849	0,5360
57		9	0,1250	0,3750	0,1250	0,2849	0,5627
58		10	0,0938	0,4063	0,1250	0,2849	0,4742
59		11	0,0625	0,4375	0,1250	0,2849	0,3599
60		12	0,0313	0,4688	0,1250	0,2849	0,2096
61		1	0,2646	0,1424	0,1483	0,3379	0,8674
62		2	0,2388	0,1682	0,1483	0,3379	0,8336
63		3	0,2113	0,1943	0,1486	0,3387	0,7933
64		4	0,1849	0,2221	0,1483	0,3379	0,7465
65		5	0,1674	0,2434	0,1483	0,3379	0,7105
66	V	6	0,1294	0,2776	0,1483	0,3379	0,6261
67		7	0,1016	0,3054	0,1483	0,3379	0,5452
68		8	0,0738	0,3331	0,1483	0,3379	0,4448
69		9	0,0461	0,3609	0,1483	0,3379	0,3209
70		10	0,0183	0,3887	0,1483	0,3379	0,1508
71		1	0,1530	0,1640	0,1707	0,3892	0,7579
72		2	0,1219	0,1955	0,1707	0,3890	0,6755
73	VI	3	0,0975	0,2197	0,1707	0,3891	0,5960
74		4	0,0731	0,2444	0,1706	0,3889	0,4989
75		5	0,0488	0,2687	0,1706	0,3890	0,3759
76		6	0,0244	0,2927	0,1707	0,3892	0,2161
77		1	0,2453	0,1887	0,1415	0,3226	0,8220
78		2	0,2719	0,1456	0,1456	0,3320	0,8670
79	VII	3	0,5302	0,2740	0,0490	0,1116	0,8672
80		4	0,1709	0,6285	0,0501	0,1143	0,5655
81		5	0,6483	0,1620	0,0474	0,1081	0,9267
82		6	0,4268	0,3592	0,0535	0,1219	0,8135

Z A Ł A C Z N I K 9

Aparatura stosowana w badaniu regeneracji rozpuszczalnika



Fot. 1  
Modelowa kolumna  
odpędowa



Fot. 2  
Modelowa kolumna  
robofikatorowa



Z A Ł Ą C Z N I K 10

Przykład obliczeniowy kolumny destylacyjnej

Przykład obliczeniowy modelowej kolumny odpędowej użytej do rozdzielenia roztworu rozpuszczalnikowego kwasu fosforowego "Y"

Skład surowca

$$\begin{aligned}x_{1S} &= 0,5401 & ; & & x_{2S} &= 0,3792 & ; & & x_{3S} &= 0,0807 \\x'_{1S} &= 0,5875 & ; & & x'_{2S} &= 0,4125\end{aligned}$$

Masa molowa surowca  $M_S = 32,0455$   
 $M_{S'} = 26,2485$

Zdolność przerobowa  $S = 565 \text{ /g/h/} = 17,6312 \text{ mol/h}$   
 $S' = 425,445 \text{ /g/h/} = 16,2084 \text{ mol/h}$

Założenia do obliczeń otrzymania roztworu kwasu fosforowego

$$\bar{x}_3 = 0,75 / 54 \% P_2O_5 /$$

Skład destylatu  $x_{1D} = x'_{1D} = 0,699, \quad x_{2D} = x'_{2D} = 0,301$

Skład cieczy wyczerpanej  $x_{1W} = 0,0, \quad x_{2W} = 0,6449, \quad x_{3W} = 0,3551$   
 $x'_{2W} = 1,0$

Masa molowa cieczy wyczerpanej 46,4364

Ilość odbieranej cieczy wyczerpanej  $W = 186,073 \text{ g/h} =$   
 $= 4,007 \text{ /mol/h/}$   
 $W' = 46,518 \text{ g/h} =$   
 $= 2,5843 \text{ /mol/h/}$

Masa molowa destylatu  $M_D = 27,814$

$D = 378,927 \text{ /g/h/} = 13,624 \text{ /mol/h/}$

Równanie ruchowe kolumny

$$y = \frac{\bar{L}'}{\bar{L}' - W'} x' - \frac{W'}{\bar{L}' - W'} x'_W$$

$$y = \frac{16,2084}{16,2084 - 2,5843} \cdot x'$$

$$y = 1,1897 x'$$

Obliczenia szybkości zalewania i średnicy kolumny

Obliczenia wykonano przy pomocy korelacji Kafarowa i Dytnierskiego [102] dla dołu kolumny odpędowej ze względu na występujące tam przewężenie konstrukcyjne.

$$x = \left( \frac{w_{cm}}{w_{gm}} \right)^{1/4} \left( \frac{\rho_g}{\Delta \rho} \right)^{1/8}$$

$w_{cm}$  - prędkość masowa cieczy odniesiona do wolnego przekroju aparatu /kg/m<sup>2</sup>h/

$w_{gm}$  - prędkość masowa gazu odniesiona do wolnego przekroju aparatu /kg/m<sup>2</sup>h/

$$\frac{w_{cm}}{w_{gm}} = \frac{L_m}{V_m} = \frac{S}{D} = \frac{0,565}{0,3789} \quad \frac{\text{kg/h}}{\text{kg/h}}$$

Gęstość par przyjęto dla wody /100°C/  $\rho_p = 0,597 \text{ /kg/m}^3\text{/}$

Gęstość cieczy dla 75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  $\rho_c = 1500 \text{ /kg/m}^3\text{/}$

$$x = \left( \frac{0,565}{0,3789} \right)^{1/4} \cdot \left( \frac{0,597}{1500} \right)^{1/8} = 0,56$$

$$y = 1,2 \cdot e^{-4x} = 0,128$$

$$w_{ogkr} = \sqrt{\frac{\gamma \cdot \epsilon^3 \cdot g}{a \frac{\rho_g}{\Delta \rho} \cdot \left(\frac{\eta_c}{\eta_w}\right)^{0,16}}$$

Dla stosowanego wypełnienia

$$a = 1840 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$\epsilon = 0,82$$

$$\eta_w = 1,005 \cdot 10^{-3} \text{ N/s m}^2$$

$\eta_c =$  dla 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  z nomogramu dla  $100^\circ\text{C} - 3 \cdot 10^{-2}$

$$\text{N/s m}^2$$

$$w_{ogkr} = \sqrt{\frac{0,128 \cdot 0,82^3 \cdot 9,81 \cdot 1500}{1840 \cdot 0,597 \cdot \left(\frac{3}{1,005}\right)^{0,16}}$$

$$w_{ogkr} = 1,032 \text{ /m/s/}$$

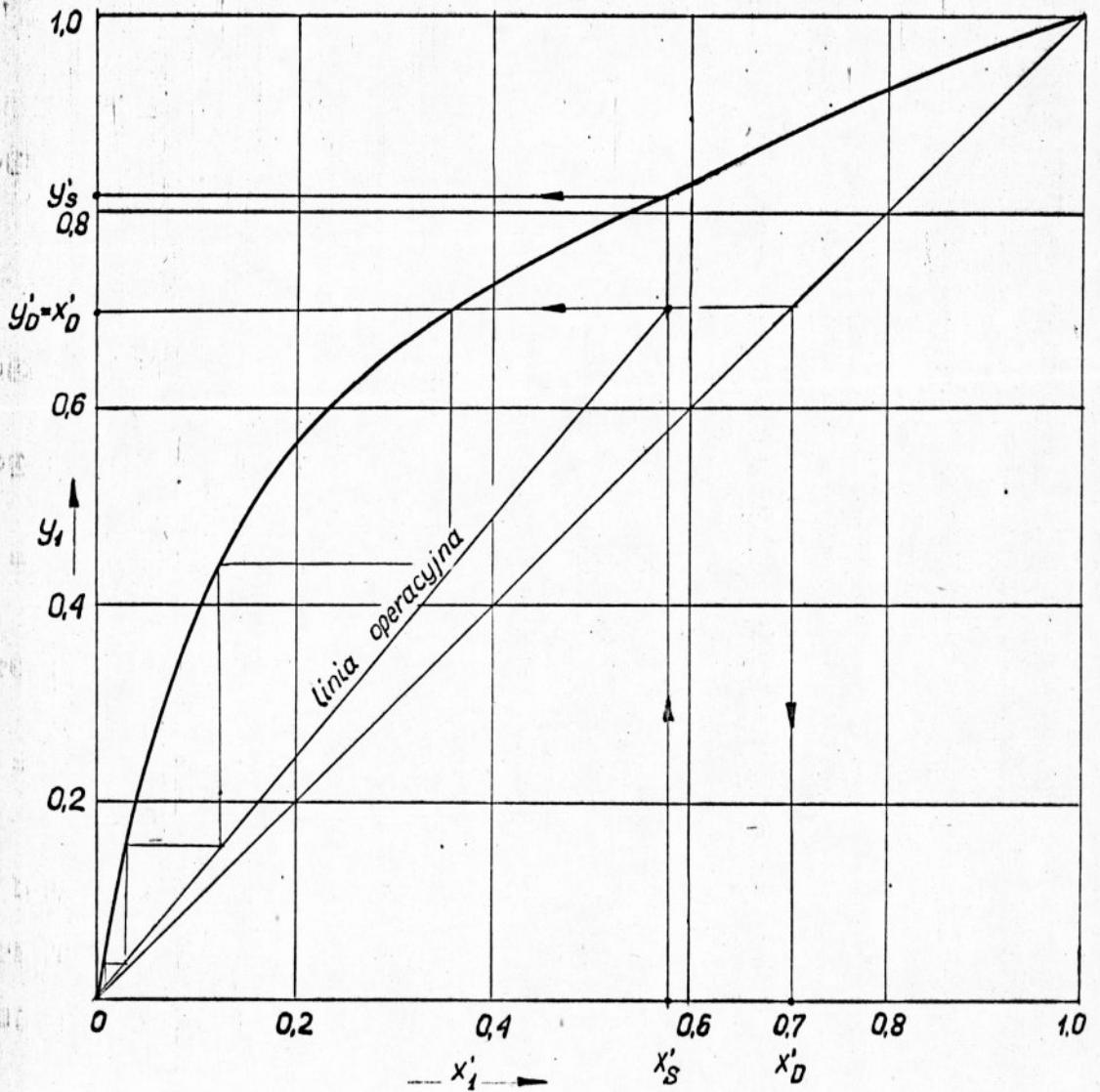
$$w_{og\ doz} = w_{og\ kr} \cdot 0,7 = 1,032 \cdot 0,7 = 0,722 \text{ /m/s/}$$

$$V = \frac{0,3789}{0,579} = 0,635 \text{ /m}^3/\text{h/} = 1,763 \cdot 10^{-4} \text{ /m}^3/\text{h/}$$

Średnica aparatu

$$D = \sqrt{\frac{V}{0,785 \cdot w_{dozw}}} = \sqrt{\frac{1,763 \cdot 10^{-4}}{0,785 \cdot 0,722}} = 0,018 \text{ /m/}$$

W badaniach użyto kolumnę o średnicy 0,025 m, która posiadała przewężenie w dolnej części, w tym też miejscu obserwowano najczęściej zalewanie kolumny.



Rys.1. Linia operacyjna dla kolumny odpędzającej

Z A Ł A C Z N I K 11

Przykład obliczeniowy

Przykład obliczeniowy modelowej kolumny laboratoryjnej użytej w badaniach dla składu surowca uzyskanego z badań destylacji odpędowej

Skład surowca  $x_s = 0,7$

Masa molowa surowca = 27,828

Zdolność przerobowa  $S = 555 \text{ /g/h/} = 19,9439 \text{ /mol/h/}$

Założenia do obliczeń regeneracji metanolu

Skład destylatu  $x_D = 0,98$

Skład cieczy wyczerpanej  $x_W = 0,01$

Masa molowa destylatu  $M_D = 31,7592$

Masa molowa cieczy wyczerpanej -  $M_W = 18,1404$

Masa molowa surowca -  $M_S = 27,828$

Minimalny stosunek orosienia

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_s}{y_s - x_s} = \frac{0,98 - 0,87}{0,87 - 0,7} = 0,64706$$

Roboczy stosunek orosienia

$$R_{\text{rob}} = 1,75 \cdot R_{\min} = 1,132$$

Równanie linii operacyjnej dla górnej części kolumny

$$y = \frac{R}{R+1} x + \frac{x_D}{R+1}$$

$$y = 0,5310x + 0,4597$$

Ilość destylatu odbieranego ze skraplacza

$$D = S \frac{x_S - x_W}{x_D - x_W} = 19,9439 \frac{0,7 - 0,01}{0,98 - 0,01} = 14,1869 \text{ /mol/h/}$$

Ilość cieczy wyczerpanej

$$w = S \frac{x_D - x_S}{x_D - x_W} = 19,9439 \frac{0,98 - 0,7}{0,98 - 0,01} = 5,757 \text{ /mol/h/}$$

Ilość wznoszących się par

$$V = /R+1/ \cdot D = /1,132+1/ \cdot 14,1869 = 30,2465 \text{ /mol/h/}$$

$$V_m = 0,96064 \text{ /kg/h/}$$

Ilość cieczy spływająca w kolumnie wzmacniającej

$$L = D \cdot R = 1,132 \cdot 14,1869 = 16,05957 \text{ /mol/h/}$$

Ilość cieczy spływających w kolumnie odpędowej

$$\bar{L} = L + S = 16,05957 + 19,9439 = 36,00347 \text{ /mol/h/}$$

Średni molowy skład pary

w części wzmacniającej

$$y_{sr} = 0,9057$$

w części odpędowej

$$y_{sr} = 0,4207$$

Średni molowy skład pary w kolumnie

$y_{sr} = 0,6632$  - składowi temu odpowiada temperatura pary  $78,5^\circ\text{C}$

Gęstość pary dla średniego składu

$$\rho_p = 0,9158 \text{ /kg/m}^3\text{/}$$

Objętościowe natężenie przepływu pary

$$V_p = \frac{V_m}{\rho_p} = \frac{0,96064}{0,9158} = 1,0095 \text{ /m}^3\text{/h/}$$

Średni molowy skład cieczy w górnej części kolumny

$$x_{sr} = 0,84$$

Gęstość cieczy w górnej części kolumny

$$\rho_{cg} = \rho_1 \cdot x_{sr} + \rho_2 \cdot x_{sr} = 832 \text{ /kg/m}^3/$$

Gęstość cieczy w dolnej części kolumny

$$\rho_{cd} = 998 \text{ /kg/m}^3/$$

Średnia gęstość cieczy w kolumnie

$$\rho_c = 915 \text{ /kg/m}^3/$$

Objętościowe natężenie przepływu cieczy w górnej części kolumny

$$V_{lg} = \frac{L}{\rho_{cg}} = 0,613 \cdot 10^{-3} \text{ /m}^3/\text{h/}$$

w dolnej części kolumny

$$V_{ld} = \frac{L+S}{\rho_{cd}} = 1,067 \text{ /m}^3/\text{h/}$$

Obliczenia cieplne kolumny

Przeliczenie ułamków molowych na wagowe

$$x_{D1} = 0,98 \qquad \bar{x}_{D1} = 0,9887$$

$$x_{W1} = 0,01 \qquad \bar{x}_{W1} = 0,0177$$

$$x_{S1} = 0,7 \qquad \bar{x}_{S1} = 0,806$$

Z rysunku 1 znajdujemy temperaturę wrzenia surówki  $/x_s=0,7/$   
 $t_{ws} \cong 69,25 \text{ } ^\circ\text{C/}$ , temperatura wrzenia destylatu  $/x_D=0,98/ \cong 64,75$   
 $^\circ\text{C/}$ , temperatura wrzenia cieczy wyczerpanej  $/x_w=0,01/ \cong 99 \text{ } ^\circ\text{C/}$

ciepło właściwe składnika /1/  $c_1 = 2680 \text{ /J/kg.K/}$

składnika /2/  $c_2 = 4190 \text{ /J/kg.K/}$

ciepło parowania składnika /1/  $L_1 = 1090 \cdot 10^3 \text{ /J/kg/}$

składnika /2/  $L_2 = 2340 \cdot 10^3 \text{ /J/kg/}$

Obliczenie ciepła właściwego i ciepła parowania destylatu  
/orosienia/

$$c_D = c_1 \cdot \bar{x}_{D1} + c_2 \cdot \bar{x}_{D2} = 2680 \cdot 0,9887 + 4190 / 1 - 0,9887 / = 2697,063$$

/J/kg.K/

$$r_D = L_1 \cdot \bar{x}_{D1} + L_2 \cdot \bar{x}_{D2} = 1090 \cdot 10^3 \cdot 0,9887 + 2340 \cdot 10^3 / 1 - 0,9887 / =$$

$$= 1104,125 \cdot 10^3 \quad /J/kg/$$

Obliczenie ciepła właściwego cieczy wyczerpanej i surowce

$$c_W = c_1 \cdot \bar{x}_{W1} + c_2 \cdot \bar{x}_{W2} = 2680 \cdot 0,0177 + 4190 / 1 - 0,0177 / =$$

$$= 4163,273 \quad /J/kg.K/$$

$$c_S = c_1 \cdot \bar{x}_{S1} + c_2 \cdot \bar{x}_{S2} = 2680 \cdot 0,806 + 4190 / 1 - 0,806 / =$$

$$= 2972,94 \quad /J/kg/$$

Zużycie ciepła na odparowanie orosienia

$$Q_L = D \cdot R \cdot r_D = 0,4501 \cdot 1,132 \cdot 1104,125 \cdot 10^3 / 3600 = 156,43 \quad /W/$$

Zużycie ciepła na odparowanie cieczy wyczerpanej

$$Q_W = W / c_W \cdot t_W - c_S \cdot t_S / = 0,1044 / 4163,273 \cdot 99 - 2972,94 \cdot 64,75 / / 3600 =$$

$$= 6,37 \quad /W/$$

Zużycie ciepła na odparowanie destylatu

$$Q_D = D / r_D + c_D \cdot t_D - c_S \cdot t_S / = \frac{0,4501}{3600} / 1104,125 \cdot 10^3 + 2697,063 \cdot 99 -$$

$$- 2972,94 \cdot 64,75 /$$

$$Q_D = 147,36 \quad /W/$$

Ogólne zużycie ciepła bez strat

$$Q = Q_L + Q_W + Q_D = 156,43 + 6,37 + 147,36 = 310,16 \quad /W/$$

Ogólne zużycie ciepła z uwzględnieniem strat

$$Q_C = 1,1 Q = 1,1 \cdot 310,16 = 341,18 \quad /W/$$

Obliczanie szybkości zalewania i średnicy kolumny

Obliczenia wykonano przy pomocy korelacji Kafarowa i Dytnierskiego [102] dla dolnej części kolumny



$$x = \left( \frac{w_{cm}}{w_{gm}} \right)^{1/4} \left( \frac{\xi_g}{\Delta \xi} \right)^{1/8}$$

$$\frac{w_{cm}}{w_{gm}} = \frac{\bar{L}_m}{V_m} = \frac{1,0654 \text{ kg/h}}{0,96064 \text{ kg/h}}$$

gdzie

$w_{cm}$  - prędkość masowa cieczy odniesiona do wolnego przekroju aparatu /kg/m<sup>2</sup>.h/

$w_{gm}$  - prędkość masowa gazu odniesiona do wolnego przekroju aparatu /kg/m<sup>2</sup>.h/

$$x = \left( \frac{1,0654}{0,96064} \right)^{0,25} \cdot \left( \frac{1}{998-1} \right)^{0,125} = 0,4329$$

$$y = 1,2 \cdot e^{-4x} = 0,2124$$

$$w_{og \text{ kr}} = \sqrt[3]{ \frac{y \cdot \varepsilon^3 \cdot g}{a \frac{\xi_g}{\Delta \xi} \left( \frac{\eta_c}{\eta_w} \right)^{0,16}} }$$

Dla stosowanego  
wypełnienia

$$a = 1840 \text{ /m}^2\text{/m}^3\text{/}$$

$$\varepsilon = 0,82$$

$$w_{og \text{ kr}} = \sqrt[3]{ \frac{0,2124 \cdot /0,82^3 \cdot 9,81}{1840 \cdot \frac{1}{997} \cdot \left( \frac{0,5}{1,005} \right)^{0,16}} } = 0,8343 \text{ /m/s/}$$

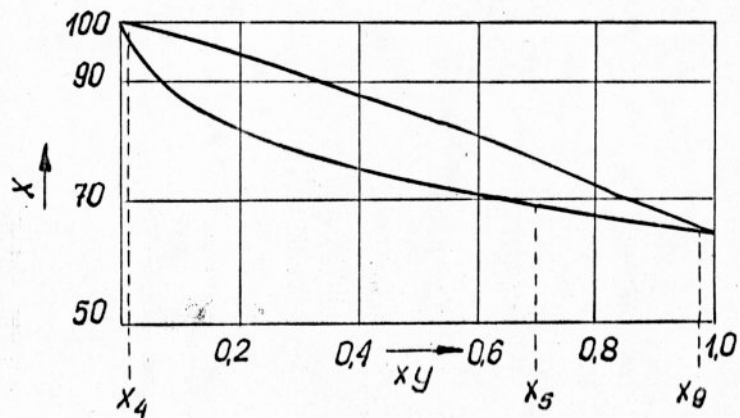
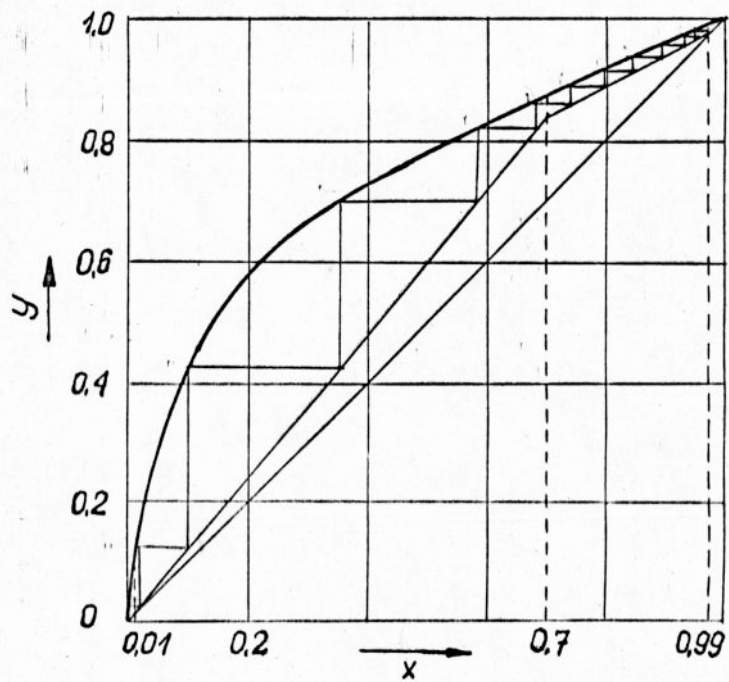
$$w_{dozw} = 0,7 \cdot w_{ogkr} = 0,5840 \text{ /m/s/}$$

$$V = 1,0095 \text{ m}^3\text{/h} = 2,804167 \cdot 10^{-4} \text{ /m}^3\text{/s/}$$

Średnica aparatu

$$D = \sqrt{\frac{V}{0,785 \cdot w_{\text{dozw}}}} = \sqrt{\frac{2,804167 \cdot 10^{-4}}{0,785 \cdot 0,5414}} = 0,0247 \quad /m/$$

w eksperymencie stosowano aparaturę o średnicy 0,025 /m/



Rys.1. Wykreślenie linii operacyjnej dla przykładu obliczeniowego

Z A Ł Ą C Z N I K 12

Przykład obliczeniowy z wykorzystaniem programu "Kolumna"

Skład cieczy dla rozdestylowania zgodnie z projektem procesowym  
[91]

	kg/h	% wag.
CH <sub>3</sub> OH	195,66	73,97
H <sub>2</sub> O	67,19	25,40
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1,25	0,47
/NH <sub>4</sub> / <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2	0,08
inne	0,2	0,08
Suma	264,5	100,00

Destylat 194,53 kg/h  
Ciecz wyczerpana 68,84 kg/h  
Straty 1,13 kg/h

Założenia do obliczeń regeneracji rozpuszczalnika

Przy obliczaniu składów surowca, cieczy wyczerpanej pominięto udziały składników nielotnych.

Skład destylatu  $x_D = 0,98$

Skład cieczy wyczerpanej  $x_W = 0,01$

Do rozdestylowania surowca w celu otrzymania powyższych składów wystarczająca będzie kolumna rektyfikacyjna o 14 półkach.

Minimalny stosunek orosienia

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_S}{y_S - x_S} = \frac{0,98 - 0,84}{0,84 - 0,635} = 0,6829$$

Roboczy stosunek orosienia

$$R_{\text{rob}} = 1,5 \quad R_{\text{min}} = 1,0244$$

Masa molowa surowca = 26,9154

Udział metanolu w surowcu = 0,635

Masa surowca przyjęta do rozdestylowania 257,5 kg/h

$$S = \frac{257,5}{26,9154} = 9,5670 \quad \text{kmol/h}$$

$$D = S \cdot \frac{x_S - y_W}{x_D - x_W} = 9,567 \cdot \frac{0,635 - 0,01}{0,98 - 0,01} = 6,1643 \quad \text{kmol/h}$$

Dane wprowadzone do programu obliczeniowego "Kolumna"

1/ liczba pól w kolumnie bez wyparki i skraplacza  $n = 14$

2/ liczba składników kondensujących się -2

3/ dokładność obliczeń  $\sum x_i = 1 \pm \Delta$ , gdzie  $\Delta = 0,01$

4/ dokładność obliczeń  $\sum y_i = 1 \pm \Delta'$ , gdzie  $\Delta' = 0,0001$

5/ surowiec wprowadzany jest w stanie wrzenia na 6 półkę

licząc od góry

6/ entalpia surowca - odczytana z monogramu w temperaturze

wrzenia 4256,727 kJ/kmol

temperatura odniesienia  $TH_0 = 300,0 \text{ K}$

7/ sprawność pól  $E = 1$

8/ straty ciepła do otoczenia  $Q_{\text{str}} = 0$

9/ molowe ciepło właściwe składników

$$c_{p1} = 83,1296 \quad \text{/kJ/kmol.deg/}$$

$$c_{p2} = 75,42 \quad \text{/kJ/kmol.deg/}$$

10/ ciepło parowania składników

$$L_{p1} = 35,3217 \quad \text{/kJ/kmol/}$$

$$L_{p2} = 40,6512 \quad \text{/kJ/kmol/}$$

11/ Stałe równania Wilsona

$$\begin{aligned}\lambda_{1-1} &= 0,0 & \lambda_{1-2} &= 390,88 \\ \lambda_{2-1} &= 324,85 & \lambda_{2-2} &= 0,0\end{aligned}$$

12/ Stałe do obliczeń prężności pary w zależności od temperatury

użyte korelacje

$$\ln p_i^0 = c_{1,i} + \frac{c_{2,i}}{c_{3,i}+T} + c_{4,i}T + c_{5,i}T^2 + c_{6,i} \cdot \ln T$$

$c_{1,1} = 4,576048$	$c_{1,2} = 50,549563$
$c_{2,1} = -4,923,497415$	$c_{2,2} = -6761,419553$
$c_{3,1} = 0,0$	$c_{3,2} = 0,0$
$c_{4,1} = -0,010617$	$c_{4,2} = 0,002201$
$c_{5,1} = 0,0$	$c_{5,2} = 0,0$
$c_{6,1} = 2,333132$	$c_{6,2} = -5,614813$

13/ Stałe do obliczania objętości molowej cieczy od temperatury  
użyte korelacje

$$v_i^0 = a_{1,i} + a_{2,i} \cdot T + a_{3,i} \cdot T^2$$

$a_{1,1} = 64,50888$	$a_{1,2} = 22,881673$
$a_{2,1} = -0,1971643$	$a_{2,2} = -0,006382$
$a_{3,1} = 0,00038735$	$a_{3,2} = 0,0000685$

14/ Ilości wprowadzanego surowca na poszczególne półki

$$n_6 = 9,567 \quad /kmol/h/$$

15/ Ilość odbieranego surowca 6,1643 /kmol/h/

16/ Stosunek orosienia  $R = 1,0244$

17/ Rozkład ciśnień w kolumnie z określeniem ciśnień nad poszczególnymi półkami

w skraplaczu 75993,75 /N/m<sup>2</sup>/

w wyparce 151987,5 /N/m<sup>2</sup>/

18/ Krytyczne wartości  $T_{kr,i}$ ,  $P_{kr,i}$ ,  $v_{kr,i}$  dla składników

$$T_{kr,1} = 513,7 \text{ /K/}, \quad P_{kr,1} = 7,954 \cdot 10^6 \text{ /N/m}^2\text{ /}, \quad v_{kr,1} = 118,0 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$T_{kr,2} = 647,4 \text{ /K/}, \quad P_{kr,2} = 2,212 \cdot 10^7 \text{ /N/m}^2\text{ /}, \quad v_{kr,2} = 55,2 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

współczynniki asocjacji  $\eta_1$  1,21

$$\eta_2 \quad 0,0$$

momenty elipolowe  $\mu_1$  1,66

$$\mu_2 \quad 1,83$$

parametry acentryczne  $\omega_{H,1} = 0,105$

$$\omega_{H,2} = 0,010$$

Wyniki obliczeń numerycznych

Natężenie przepływu strumieni

L /kmol/h/ powyżej półki zasilającej - 6,31471

poniżej półki zasilającej -15,88171

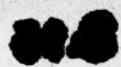
V /kmol/h/ - 12,47901

Składy cieczy i pary na poszczególnych półkach

	$x_1$	$y_1$	T /K/
Skraplacz	0,9804	0,9951	331,99
1	0,9253	0,9804	334,74
2	0,8356	0,9525	338,24
3	0,7183	0,9073	342,54
4	0,5999	0,8483	347,16
5	0,5069	0,7887	351,33
6	0,4469	0,7419	354,63
7	0,2791	0,5677	362,30
8	0,1450	0,3547	360,71
9	0,0673	0,1844	375,03
10	0,0295	0,0855	378,36
11	0,0127	0,0375	380,51
12	0,0054	0,0160	382,67
13	0,0023	0,0068	383,36
14	0,0009	0,0028	384,50
Wyparka	0,0004	0,0011	385,57

Niniejszy egzemplarz otrzymują:

- |                           |          |
|---------------------------|----------|
| 1. Prof. Jerzy Schroeder  | 1 egz.   |
| 2. Dr inż. Henryk Górecki | 1 egz.   |
| 3. Recenzenci             | 2 egz.   |
| 4. Biblioteka Główna      | 1 egz.   |
| 5. Biblioteka I-26        | 1 egz.   |
| 6. Redaktor Naukowy I-26  | 1 egz. 1 |
| 7. Autor                  | 1 egz.   |



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
* N *	N	N	S	R	TN	AN	1	5	13	
	Ø 176	Ø 279					I 265	1204	Ø 2	
	I 26/ P- Ø Ø 1 / 79 *									
Symbol UKD.	661.634						79:Inst.Technol. Nieorg. PWr MNSzWiT			
	Kwas fosforowy						pol.			

Opis bibliograficzny.

Grabas Kazimierz

Studia nad oczyszczeniem rozpuszczalniko-  
wym ekstrakcyjnego kwasu fosforowego

Raporty Inst.Technol. Nieorg.PWr 1979  
ser. PRE nr 1

142 s., 21 rys., 27 tabl. bibliogr.106  
poz. /maszyn. powiel./

Rozprawa doktorska

Politechnika Wrocławska, Instytut Techno-  
logii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych  
Wrocław

Promotor: prof. mgr inż. Jerzy Schroeder

Charakter pracy: stosowana  
Materiały odpłatne: A

Rozpowszechnienie: na praw.  
rek.